

Adler da Cruz Nascimento

**Modelo de Hubbard na caracterização de fases  
magnéticas em cadeias poliméricas bipartidas  
generalizadas**

São Cristóvão

2011

Adler da Cruz Nascimento

**Modelo de Hubbard na caracterização de fases  
magnéticas em cadeias poliméricas bipartidas  
generalizadas**

Dissertação de Pós-Graduação apresentada  
ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da  
Universidade Federal de Sergipe como parte  
dos pré-requisitos para obtenção do título de  
Mestre em Física.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE – UFS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientador: Prof. Dr. André Mauricio C. de Souza

São Cristóvão

2011

# Agradecimentos

Este trabalho representa o resultado de anos de trabalho, de superação e de esperança de alcançar algo maior. Ele representa o companheirismo de meus amigos Marcos Bispo, Rubens, Verônica, Gisele, minha querida esposa Amanda e colegas da Universidade e da Petrobras que colaboraram para o alcance deste objetivo. A paciência e compreensão de minha família nos momentos em que não podia estar com eles. Este resultado é mérito dos professores do Departamento de Física da UFS, Osmar, Fernando Miguel, Mário Everaldo, Milan Lalic; Cláudio Macedo, Susana Souza e outros que me ensinaram e mostraram o caminho. Este trabalho representa a confiança depositada a mim pelo professor André Mauricio que me possibilitou a chance de realizá-lo.

Obrigado a todos!

Adler Nascimento

# Resumo

Recentemente as pesquisas envolvendo polímeros magnéticos têm dado resultados muito promissores. Observa-se nestes polímeros, a capacidade de manterem-se magnetizados mesmo na ausência de campo magnético o que é de grande importância para desenvolvimento de novas tecnologias. A fim de aprofundar o conhecimento sobre estes polímeros, em especial, suas propriedades magnéticas, muitos pesquisadores desenvolveram teorias e métodos. Neste trabalho, utilizaremos o modelo desenvolvido por Hubbard em 1963. Trata-se de um modelo relativamente simples, com aproximações importantes que não comprometem análises fundamentais sobre estes polímeros. Com o modelo de Hubbard como base, tomamos um modelo para a cadeia polimérica tratando-se de uma cadeia com sub-redes as quais uma delas contém o termo metálico e a outra teria o termo ligante da cadeia. A cadeia é descrita como  $A_X B_{X+1}$ , onde  $A$  e  $B$  são as sub-redes e  $X$  dá a dimensão da cadeia. Desenvolvemos este modelo observando suas propriedades magnéticas de acordo com a interação aplicada e o número de partículas por sítio da rede construindo o diagrama de fases magnéticas para diversas redes  $A_X B_{X+1}$ .

**Palavras-chaves:** Polímeros magnéticos. Modelo de Hubbard. Cadeias poliméricas.

# Abstract

Recent research involving magnetic polymers have given very promising results. It is observed in these polymers, the ability to remain magnetized even in the absence of magnetic field which is of great importance to developing new technologies. In order to deepen the knowledge these polymers, in special, its magnetic properties, many researchers have developed theories and methods. In this paper, we use the model developed by Hubbard in 1963. It is a relatively simple model, with important approaches that do not compromise on fundamental analysis, such polymers. With the Hubbard model as a basis, we take a model for the polymer chain in the case of a chain of sub-lattices which one contains the term and the other metal would be the term ligand of the chain. The chain is described as  $A_X B_{X+1}$ , where  $A$  and  $B$  are sub-lattices and  $X$  gives the size of the chain. We developed this model observing their magnetic properties according to the interaction applied and the number of particles per site building the magnetic phase diagram for different networks  $A_X B_{X+1}$ .

**Key-words:** Magnetic polymers. Hubbard model. Polymer chains.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Cadeia bipartida $AB_2$ . . . . .	10
Figura 2 – Gráfico de $U \rightarrow 0$ da energia média por célula unitária $\varepsilon$ (superior), spin total por célula unitária $s$ (centro), potencial químico $\mu$ (inferior), pelo número de partículas por sítio $n$ , limite <i>tight-binding</i> . . . . .	43
Figura 3 – Espectro de energia para $U \rightarrow 0$ e $n = 0, 1$ . . . . .	43
Figura 4 – Gráfico de $U = 2t$ da energia média por célula unitária $\varepsilon$ (superior), spin total por célula unitária $s$ (centro), potencial químico $\mu$ (inferior), pelo número de partículas por sítio $n$ . . . . .	44
Figura 5 – Espectro de energia para $U = 2t$ e $n = 1$ . . . . .	45
Figura 6 – Gráfico de $U = 5t$ da energia média por célula unitária $\varepsilon$ (superior), spin total por célula unitária $s$ (centro), potencial químico $\mu$ (inferior), pelo número de partículas por sítio $n$ . . . . .	45
Figura 7 – Espectro de energia para $U = 5t$ e $n = 0, 8$ . . . . .	46
Figura 8 – Gráfico de $U = 9t$ da energia média por célula unitária $\varepsilon$ (superior), spin total por célula unitária $s$ (centro), potencial químico $\mu$ (inferior), pelo número de partículas por sítio $n$ . . . . .	47
Figura 9 – Espectro de energia para $U = 9t$ e $n = 0, 725$ . . . . .	47
Figura 10 – Gráfico de $U = 1000t$ da energia média por célula unitária $\varepsilon$ (superior), spin total por célula unitária $s$ (centro), potencial químico $\mu$ (inferior), pelo número de partículas por sítio $n$ . . . . .	48
Figura 11 – Diagrama de fases magnéticas: Gráfico do potencial $U$ pelo número médio de partículas por sítio, $n$ . . . . .	49
Figura 12 – Cadeia bipartida generalizada. a) $AB_2$ ; b) $A_2B_3$ ; c) $A_3B_4$ ; d) $A_XB_{X+1}$ . . . . .	50
Figura 13 – Gráfico de $U \rightarrow 0$ da energia média por célula unitária $\varepsilon$ (superior), spin total por célula unitária $s$ (centro), potencial químico $\mu$ (inferior), pelo número de partículas por sítio $n$ para a cadeia $A_2B_3$ . . . . .	66
Figura 14 – Gráfico de $U = 100t$ da energia média por célula unitária $\varepsilon$ (superior), spin total por célula unitária $s$ (centro), potencial químico $\mu$ (inferior), pelo número de partículas por sítio $n$ para a cadeia $A_2B_3$ . . . . .	67
Figura 15 – Espectro de energia para $U = 10$ e $n = 0.2$ para a cadeia $A_2B_3$ . . . . .	68
Figura 16 – Espectro de energia para $U = 10$ e $n = 0.7$ para a cadeia $A_2B_3$ . . . . .	68
Figura 17 – Espectro de energia para $U = 10$ e $n = 0.9$ para a cadeia $A_2B_3$ . . . . .	69
Figura 18 – Diagrama de fases magnéticas: Gráfico do potencial $U$ pelo número médio de partículas por sítio, $n$ para a cadeia $A_2B_3$ . . . . .	69

Figura 19	–Gráfico de $U = 12t$ da energia média por célula unitária $\varepsilon$ (superior), spin total por célula unitária $s$ (centro), potencial químico $\mu$ (inferior), por $n$ para a cadeia $A_5B_6$ . . . . .	70
Figura 20	–Espectro de energia para $U = 4$ e $n = 0.5$ para a cadeia $A_5B_6$ . . . . .	70
Figura 21	–Diagrama de fases magnéticas: Gráfico do potencial $U$ pelo número médio de partículas por sítio, $n$ para a cadeia $A_5B_6$ . . . . .	71
Figura 22	–Gráfico de $U \rightarrow 0$ da energia média por célula unitária $\varepsilon$ (superior), spin total por célula unitária $s$ (centro), potencial químico $\mu$ (inferior), por $n$ para $A_{20}B_{21}$ . . . . .	72
Figura 23	–Gráfico de $U = 20t$ da energia média por célula unitária $\varepsilon$ (superior), spin total por célula unitária $s$ (centro), potencial químico $\mu$ (inferior), por $n$ para $A_{20}B_{21}$ . . . . .	73
Figura 24	–Diagrama de fases magnéticas: Gráfico do potencial $U$ pelo número médio de partículas por sítio, $n$ para a cadeia $A_{20}B_{21}$ . . . . .	73
Figura 25	–Diagrama de fases magnéticas: Gráficos de potencial $U$ pelo número médio de partículas por sítio, $n$ para as cadeias $A_{10}B_{11}$ ( $\triangle$ ) , $A_{15}B_{16}$ ( $\circ$ ), e $A_{20}B_{21}$ , ( $\diamond$ ). . . . .	74
Figura 26	–Rede $C_uO$ . . . . .	100

# Sumário

<b>Introdução</b>	<b>9</b>
<b>I Embasamento Teórico</b>	<b>12</b>
<b>1 O modelo de Hubbard na caracterização do sistema</b>	<b>13</b>
1.1 O modelo de Hubbard	14
<b>2 Propriedades do Modelo de Hubbard</b>	<b>21</b>
2.1 A técnica da Função de Green	21
2.2 Solução Aproximada do problema de Correlação	22
2.2.1 No limite de comprimento de onda zero	24
2.3 Propriedades da solução aproximada	26
<b>II Resultados e Discussão</b>	<b>30</b>
<b>3 Campo médio antiferromagnético</b>	<b>31</b>
<b>4 Propriedades da cadeia <math>AB_2</math></b>	<b>42</b>
4.1 Diagrama de fases magnéticas	42
4.1.1 Limite do elétron livre	42
4.1.2 $U = 2t$	43
4.1.3 $U = 5t$	44
4.1.4 $U = 9t$	46
4.1.5 $U=1000t$	46
<b>5 Generalização do sistema</b>	<b>50</b>
5.1 Generalização do sistema	50
5.2 Generalização das funções de green	52
5.3 Generalização do número de partículas	58
5.4 Generalização da Energia média	62
5.4.1 Limite tight-binding	62
<b>6 Propriedades do sistema <math>A_X B_{X+1}</math></b>	<b>64</b>
6.1 $A_2 B_3$	64
6.2 $A_5 B_6$	67
6.3 $A_X B_{X+1}$	69



<b>Conclusões</b>	<b>75</b>
<b>Referências</b>	<b>76</b>
<b>Anexos</b>	<b>79</b>
<b>ANEXO A 1º e 2º Quantizações</b>	<b>80</b>
A.1 1ª Quantização	80
A.2 2ª Quantização	85
A.3 Bósons, Férmions e operadores de Criação e Aniquilação	87
<b>ANEXO B Interações eletrônicas e propriedades magnéticas</b>	<b>92</b>
B.1 Magnetismo em materiais e Propriedades magnéticas	92
B.2 Regras de Hund	93
B.3 Magnetização permanente	93
<b>ANEXO C Teoremas relevantes sobre o modelo de Hubbard</b>	<b>96</b>
C.1 Algumas quantidades físicas	96
C.2 Teorema de Lieb-Mattis	97
C.3 Sistemas semi-preenchidos (half filled)	98
C.3.1 Perturbação para $U \gg t$	98
C.3.2 Teorema de Lieb	99
C.3.3 O Ferrimagnetismo de Lieb	100
<b>ANEXO D A Função de Green</b>	<b>101</b>
D.1 Representação de Lehmann	105
D.2 A Função Espectral	107
<b>ANEXO E A equação do movimento</b>	<b>109</b>

# Introdução

Materiais magnéticos podem ser considerados como sendo indispensáveis na tecnologia moderna. Estes são componentes de muitos dispositivos eletromecânicos e eletrônicos, em uma larga escala de equipamentos industriais, médicos e tecnologia da informação onde estão em contínuo crescimento. Uma surpresa recente foi a descoberta de polímeros com características magnéticas, materiais os quais podem ser de grande vantagem no desenvolvimento tecnológico, abrem uma nova perspectiva no desenvolvimento de materiais.

Esses polímeros com propriedades magnéticas, por tratarem de materiais compostos, levam partículas metálicas integradas em sua estrutura. O grande diferencial dos polímeros com propriedades magnéticas quando comparados com polímeros convencionais é a capacidade de orientação de seus momentos magnéticos frente a um campo magnético. Estes são capazes de 'lembrar' desta orientação, mesmo na ausência de campo magnético.

Vários estudos tem sido feitos para o aprimoramento do conhecimento sobre os materiais que podem ser utilizados em sua construção e, conseqüentemente, as propriedades desses novos materiais. Um recente estudo, por exemplo, trata da incorporação de um monômero com um ligante de cobalto em um bloco copolímero (1). Os pesquisadores produziram um material magnético que poderia aumentar consideravelmente a densidade de armazenamento de informação. Em uma transmissão eletrônica através do polímero, os cilindros de cobalto seriam como sítios que serviriam como base para armazenamento de dados. Um bit de dados pode ser gravado em cada sítio, alinhando seu spin para cima ou para baixo com relação a um campo magnético. Nesse caso, "se estaria falando de terabytes de armazenamento de dados por polegada quadrada em vez do gigabytes" que podem ser armazenados em mídias atualmente disponíveis, explica o autor da pesquisa. Uma vantagem da técnica é que ela não se limita a um conjunto de matérias-primas. "Nós pensamos que o que estamos fazendo poderia ser aplicada a outros monômeros, contanto que se comece com a nanoestrutura certa".

Outro estudo importante foi visto na *New magnetic polymers may advance spintronics technologies*, Argonne National Laboratory, LLC (Dezembro, 2006), onde utilizaram cobre em seus experimentos: "Cada íon de cobre, que fica num vértice de um cubo molecular, contém um spin desemparelhado. Estes spins estão desordenados (...) num estado paramagnético, no entanto, os spins podem se alinhar em direções opostas (...) criando um estado antiferromagnético".

Mediante esses e diversos outros estudos desde a física e química experimental, até o estudo teórico das características e limitações de vários sistemas de polímeros magnéticos, pode-se notar a importância da contribuição no desenvolvimento desses materiais.

Polímeros como a poly(m-anilina)(2), m-phenylcarbene (3, 4), polímeros de caráter  $ML_2$  como, por exemplo,  $KFeS_2$ (5), onde M é o átomo metálico e L é o termo ligante da cadeia, têm atraído grande interesse para o estudo teórico da origem de seu caráter magnético. Estes polímeros possuem íons metálicos (por exemplo, o Fe, Co, Pd, Pt ...) os quais são responsáveis por suas propriedades magnéticas. Estudos das propriedades magnéticas desses recém-descobertos polímeros como *electron spin resonance*(6) e medidas de susceptibilidade magnética (7) determinam seu caráter magnético. Foram encontradas fases ferromagnéticas saturadas - FS, não saturadas, se tratando do ferromagnetismo - FE - ou ferrimagnetismo - FI, e obviamente, o paramagnetismo - PA, no estado fundamental.

Um modelo já muito conhecido e que mostra-se eficaz na determinação de propriedades de sistemas quânticos é o modelo de Hubbard (8). Esse modelo se mostrou muito útil na análise das propriedades de polímeros magnéticos que envolvem spin de elétrons nas camadas de valência  $d$  e  $f$ . O modelo de Hubbard é obtido quando a interação intra-atômica coulombiana é muito maior se comparado com a interação coulombiana inter-atômica, ao mesmo tempo, não podendo ser negligenciado se comparado com os elementos de matriz de *hopping*.

Utilizamos inicialmente a cadeia com célula unitária bipartida  $AB_2$  (também chamada de cadeia diamante ou mesmo cadeia de Hubbard) a qual pode ser utilizada em analogia a polímeros do tipo  $ML_2$  (5). Estendemos nosso estudo a cadeias maiores como a  $A_2B_3$ , a diversas outras, as quais anunciaremos como  $A_XB_{X+1}$ .

De acordo com o teorema de Lieb (9) e exibido por (10), a estrutura da Figura 1, no estado fundamental, temos spin total, em unidade de  $\hbar$ ,  $S = |N_B - N_A|/2$ , no *half-filled*, para o interação coulombiana repulsiva ( $U > 0$ ), em que  $N_{A(B)}$  é o número de sítios do subconjunto ou sub-rede  $A(B)$  na cadeia.

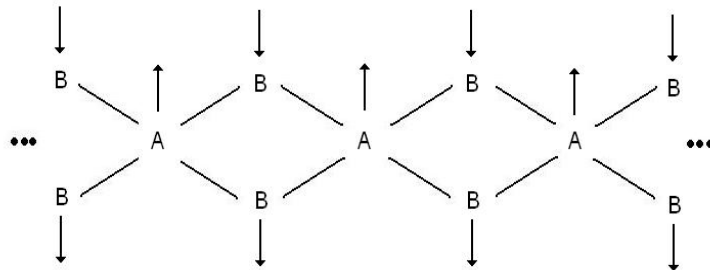


Figura 1 – Cadeia bipartida  $AB_2$

Vários estudos já foram escritos para a rede bipartida  $AB_2$  como a teoria de campos(11), propriedades críticas quânticas(12), estudo para temperaturas finitas(13), estudos a partir da simulação de Monte Carlo (10, 14), análise da densidade de estados pela CPT (cluster perturbation theory) (15), correlações inter-sítio (16), *magnetic frustrated* (17), impurezas (18), além da descrição topológica (19) e a utilização de outros

modelos como o de Ising e o de Heisenberg (20). Porém pouco se encontrou sobre uma cadeia genérica  $A_X B_{X+1}$ . Buscamos aqui então, contribuir com o desenvolvimento teórico dessas cadeias.

Neste trabalho, será estudado o diagrama de fases magnéticas da cadeia bipartida generalizada  $A_X B_{X+1}$  analisando suas transições de fase usando a aproximação de Hartree-Fock no modelo de Hubbard. Testaremos a validade do teorema de Lieb e verificaremos a existência de ferromagnetismo não saturado no estado fundamental fora do *half-filled*. Será exibido o diagrama de fases das cadeias  $AB_2$ ,  $A_2B_3$  e diversas outras e, com estes resultados, generalizar o diagrama de fases.

No capítulo 1, introduziremos uma revisão bibliográfica do modelo de Hubbard para a obtenção das características magnéticas da rede, analisando desde seus fundamentos e suas características que se adequam ao estudo da cadeia bipartida.

No capítulo 2, continuando com a revisão bibliográfica, será exibido o método desenvolvido por Hubbard para a obtenção das propriedades magnéticas.

No capítulo 3, utilizaremos o modelo de Hubbard para a obtenção de propriedades importantes da cadeia  $AB_2$ , desde número médio de partículas por sítio à energia média por célula unitária.

No capítulo 4, analisaremos os resultados das características do sistema  $AB_2$  mediante a variação da interação intra-atômica,  $U$ , com a mudança do número de partículas por sítio. Por fim observando o diagrama de fases magnéticas deste sistema.

No capítulo 5, desenvolveremos o sistema para a cadeia denominada  $A_X B_{X+1}$ , obtendo novamente propriedades de fundamental interesse para uma cadeia qualquer  $A_X B_{X+1}$ .

No capítulo 6, examinaremos o diagrama de fases magnéticas, estrutura de bandas entre outras propriedades, para alguns sistemas e, por fim, generalizaremos o sistema e exibiremos o que se pode esperar de suas características. As conclusões serão apresentadas em seguida.

# Parte I

## Embasamento Teórico

# 1 O modelo de Hubbard na caracterização do sistema

O problema de descrever a estrutura eletrônica de sólidos tem sido tratada de duas maneiras. Uma maneira é a adoção da aproximação orbital-molecular de Hund e Mulliken o qual é uma teoria de um elétron e guia para o modelo de banda de Block. Outra maneira é o modelo de Heitler-London, ou modelo de elétron localizado, o qual é puramente a descrição atômica de sólidos. Isso mostra ser satisfatório para a maior parte dos isolantes, e para os elétrons  $f$  dos metais terras raras.

Metais de transição e terras-raras têm suas bandas de condução (bandas  $d$  ou  $f$ ) parcialmente preenchidas as quais dão as propriedades características a esses metais. Mas para muitos propósitos, os elétrons  $d$  em metais exibe um comportamento quase atômico, devido a correlações entre movimentos eletrônicos omitidas em um modelo de banda. A densidade de carga numa banda- $d$  é concentrada próximo aos núcleos do sólido e escasso entre os átomos, fazendo possível pensar em cada elétron dessa banda sendo levado em conta como um átomo particular. Essa circunstância incrementa a possibilidade de uma descrição atômica da banda- $d$  apesar de um considerável comprimento de banda.

Apesar de o movimento dos elétrons da banda- $d$ , os elétrons em qualquer átomo é fortemente correlacionado com cada um dos outros mas apenas fracamente ligados com os elétrons de outros átomos, cada interação intra-atômica inevitavelmente faz o metal se comportar de acordo com as previsões do modelo atômico (8).

Qual efeito poderia ser esperado das interações eletrônicas? Lembramos que a primeira regra de Hund<sup>1</sup> indica que as interações atômicas irão alinhar os spins dos elétrons em um átomo. Então, poderíamos esperar uma tendência para produzir o mesmo resultado em um metal, desde que se um átomo tem spin up tende a atrair elétrons de spin up e repelir os elétrons de spin down.

Levando isso em conta poderíamos supor que o spin total em um átomo em qualquer instante tende a ser auto-consistente, assim o valor do spin pode persistir por um longo período se comparado com o tempo de salto dos elétrons  $d$ . Os elétrons em um átomo estão sempre mudando devido ao movimento da banda, mas o momento magnético do átomo persiste devido à natureza correlacionada do movimento dos elétrons.

Ainda podemos supor que os elétrons movem-se rapidamente de átomo em átomo como assumido no modelo de bandas, seu movimento pode ser correlacionado de tal maneira para dar propriedades características da teoria atômica.

---

<sup>1</sup> Ver Anexo B.

O modelo de banda resulta em um comportamento metálico, o número de elétrons em um sítio pode flutuar, e a frequência de flutuação é da ordem do tempo de salto (ou *hopping*).

Agora, um efeito geral das interações eletrostáticas é oposta à construção de um excesso de cargas em um local. Uma consequência disso será a oposição ao salto de um elétron para um átomo qual já tem outro elétron. O efeito será particularmente marcado se a energia cinética for pequena se comparado com a energia potencial. Neste limite ( $U \gg t$ ), o qual corresponde a tomar uma grande distância inter-atômica, devemos ter um conjunto de átomos neutros isolados com um comportamento isolante, o qual é claramente a descrição física correta. Então novamente dessas considerações um modelo atômico emerge do efeito de correlações da teoria de banda. Também conclui-se que o comportamento atômico será mais importante se a energia cinética é pequena, isto é, se o comprimento de banda é estreito.

Além disso, foi verificado experimentalmente (8) que os elétrons da banda-d dos metais de transição exibem comportamento característico tanto do modelo de bandas quanto do modelo atômico. Então, foi construído uma teoria de correlações para determinar o balanço que existe entre as funções de onda para bandas e para átomos.

Embora tenham sempre em mente o caso de elétrons-d, a teoria descrita é de acordo com o caso de uma banda-s tendo dois estados por átomo (estados de spin-up e spin-down). A vantagem desse caso particular é a simplicidade matemática. Esperamos que alguns aspectos importantes possam do caso real (elétrons da banda-d) sejam perdidos no estudo do caso da banda-s mas, esperamos obter resultados de aplicações mais gerais.

## 1.1 O modelo de Hubbard

Um dos modelos de interações eletrônicas muito conhecidos é o modelo de Hubbard. É o modelo de muitas partículas mais simples. O estado fundamental é conhecido por ser uma superposição de muitos estados de Fock e, em muitos casos, sua forma analítica é desconhecida, exceto em uma dimensão. Em duas ou três dimensões, muito progresso tem sido feito usando combinações de teoremas, esquemas de aproximação controlados, e resultados numéricos extrapolados para grandes redes. Esta é nossa intenção.

Muitas das aproximações no modelo de Hubbard são justificadas no "limite atômico". Ele incorpora uma parte de curto alcance das interações Coulombianas, enquanto evita-se a alta complexidade da força Coulombiana de longo alcance. Contudo, o modelo de Hubbard ignora termos que não são obviamente pequenos no Hamiltoniano microscópico. Este modelo poderia então, ser considerado como um Hamiltoniano efetivo o qual inclui apenas acoplamentos relevantes em baixas energias.

Considerando uma hipotética banda-s parcialmente preenchida contendo  $n$  elétrons por átomo. As funções de Bloch da banda e energias são consideradas terem sido calculadas em algum potencial apropriado de Hartree-Fock representando uma interação média dos elétrons da banda-s com os elétrons de outras bandas e os  $n$  elétrons por átomo da mesma banda-s. Esse potencial de Hartree-Fock será considerado independente do spin e assim tem a mesma energia e função de onda para ambos os spins.

Agora definimos  $\hat{c}_k^\dagger$  e  $\hat{c}_k$  serem os operadores de criação e destruição<sup>2</sup>, respectivamente para os elétrons no estado de Bloch  $(k, \sigma)$ . Então a dinâmica dos elétrons da banda pode ser descrita aproximadamente pelo hamiltoniano

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k_1' k_2'} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \langle k_1 k_2 | \frac{1}{r} | k_1' k_2' \rangle c_{k_1 \sigma_1}^\dagger c_{k_2 \sigma_2}^\dagger c_{k_2' \sigma_2} c_{k_1' \sigma_1} \\ & - \sum_{kk'} \sum_{\sigma} \{ 2 \langle k k' | \frac{1}{r} | k k' \rangle - \langle k k' | \frac{1}{r} | k' k \rangle \} \nu_{k'} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} , \end{aligned} \quad (1.1)$$

onde  $k$  é a soma sobre todos os momentos e onde

$$\langle k_1 k_2 | \frac{1}{r} | k_1' k_2' \rangle = \int \phi_{k_1}^*(\vec{x}) \phi_{k_2}^*(\vec{x}') U(\vec{x}, \vec{x}') \phi_{k_2}(\vec{x}') \phi_{k_1}(\vec{x}) d\vec{x} d\vec{x}'$$

e

$$U(\vec{x}, \vec{x}') = \frac{e^2}{\|\vec{x} - \vec{x}'\|} . \quad (1.2)$$

O primeiro termo de  $\hat{H}$  representa a banda de energia usual dos elétrons, o segundo termo é sua energia de interação. O último termo subtrai a energia potencial dos elétrons na parte do campo de Hartree-Fock surgindo dos próprios elétrons da banda-s. Esse termo tem que ser subtraído fora para evitar o cálculo das interações dos elétrons da banda duas vezes, uma vez que, explicitamente, no hamiltoniano e também implicitamente no campo de Hartree-Fock, determinando o  $\varepsilon_k$ . Os  $\nu_k$  são números de ocupação dos estados da banda nos cálculos de Hartree-Fock. Consideramos que os estados de spins up e down são igualmente ocupados. Nos basearemos também na aproximação tight-binding que é conhecida como um bom ponto de partida para metais de transição. E, seguindo Hubbard, vamos ignorar a degenerescência.

É conveniente transformar o Hamiltoniano de (1.1) por introdução das funções de Wannier

$$\phi(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \varphi_k(\vec{x}) e^{-i\vec{k}\vec{R}} , \quad (1.3)$$

onde a função de Bloch é dada por

$$\varphi_k(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} u_\alpha(\vec{x}) ,$$

<sup>2</sup> Ver Anexo A.



em que  $u_\alpha(\vec{x})$  é uma função periódica da rede. As equações

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \phi_\alpha(\vec{x} - \vec{R}_i) , \quad (1.4)$$

e

$$c_{\vec{k}\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\vec{R}_i} c_{i\sigma}^\dagger , \quad (1.5)$$

onde  $N$  é o número de sítios. O operador de campo pode ser definido na forma

$$\psi_\sigma^\dagger(\vec{x}) = \sum_k \varphi_k^*(\vec{x}) c_{\vec{k},\sigma}^\dagger = \sum_i \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_i) c_{i,\sigma}^\dagger . \quad (1.6)$$

Transformando o hamiltoniano para a base das funções de Wannier, exibindo termo a termo. O primeiro termo se torna

$$\begin{aligned} \sum_k \sum_\sigma \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} &= \sum_k \sum_\sigma \varepsilon_k \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\vec{R}_i} c_{i\sigma}^\dagger \right) \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{-i\vec{k}\vec{R}_j} c_{j\sigma} \right) , \\ \sum_{ij} \sum_\sigma \left( \frac{1}{N} \sum_k \varepsilon_k e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \right) c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} &= \sum_{ij} \sum_\sigma t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} , \end{aligned}$$

em que

$$t_{ij} = \frac{1}{N} \sum_k \varepsilon_k e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} . \quad (1.7)$$

Por meio da transformada de Fourier

$$\frac{1}{N} \sum_{i,j} t_{ij} e^{-i\vec{k}'(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} \sum_k \varepsilon_k e^{i(\vec{k} - \vec{k}')(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} \varepsilon_{k'} = \varepsilon_{k'} ,$$

assim

$$\varepsilon_k = \frac{1}{N} \sum_{i,j} t_{ij} e^{-i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} . \quad (1.8)$$

O segundo termo,

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2} \sum_{k'_1 k'_2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int \int d\vec{x} d\vec{x}' \varphi_{k_1}^*(\vec{x}) c_{k_1 \sigma_1}^\dagger \varphi_{k_2}^*(\vec{x}') c_{k_2 \sigma_2}^\dagger U(\vec{x}, \vec{x}') \varphi_{k'_2}(\vec{x}') c_{k'_1 \sigma_1} \varphi_{k'_1}(\vec{x}) c_{k'_2 \sigma_2} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int \int d\vec{x} d\vec{x}' \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_i) \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_j) U(\vec{x}, \vec{x}') \phi(\vec{x} - \vec{R}_k) \phi(\vec{x} - \vec{R}_l) c_{i\sigma_1}^\dagger c_{j\sigma_2}^\dagger c_{k\sigma_1} c_{l\sigma_2} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \langle ij | \frac{1}{r} | kl \rangle c_{i\sigma_1}^\dagger c_{j\sigma_2}^\dagger c_{k\sigma_1} c_{l\sigma_2} , \end{aligned}$$

em que

$$\langle ij | \frac{1}{r} | kl \rangle = \int \int d\vec{x} d\vec{x}' \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_i) \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_j) U(\vec{x}, \vec{x}') \phi(\vec{x} - \vec{R}_k) \phi(\vec{x} - \vec{R}_l) . \quad (1.9)$$

O terceiro termo

$$\begin{aligned} & \sum_{kk'} \sum_{\sigma} 2 \langle kk' | \frac{1}{r} | kk' \rangle \nu_{k'} c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} = \\ & \sum_{kk'} \sum_{\sigma} 2 \int \int d\vec{x} d\vec{x}' \varphi_k^*(\vec{x}) c_{k\sigma}^{\dagger} \varphi_{k'}^*(\vec{x}') U(\vec{x}, \vec{x}') \varphi_k(\vec{x}') c_{k\sigma} \varphi_{k'}(\vec{x}) \nu_{k'} \\ & = \sum_{k'} \sum_{ij} \sum_{\sigma} 2 \int \int d\vec{x} d\vec{x}' \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_i) \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{R}_k} \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_k) \right) \\ & \quad \times U(\vec{x}, \vec{x}') \phi(\vec{x} - \vec{R}_j) \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}_l} \phi(\vec{x} - \vec{R}_l) \right) \nu_{k'} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \\ & = 2 \sum_{ijkl} \sum_{\sigma} \int \int d\vec{x} d\vec{x}' \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_i) \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_k) U(\vec{x}, \vec{x}') \phi(\vec{x} - \vec{R}_j) \phi(\vec{x} - \vec{R}_l) c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \\ & \quad \times \sum_{k'} \frac{1}{N} e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_k)} \nu_{k'} \\ & = 2 \sum_{ijkl} \sum_{\sigma} \int \int d\vec{x} d\vec{x}' \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_i) \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_k) U(\vec{x}, \vec{x}') \phi(\vec{x} - \vec{R}_j) \phi(\vec{x} - \vec{R}_l) \nu_{lk} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} , \end{aligned}$$

em que

$$\nu_{lk} = \sum_{k'} \frac{1}{N} e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_k)} \nu_{k'} . \quad (1.10)$$

Assim o terceiro termo torna-se

$$2 \sum_{ijkl} \sum_{\sigma} \langle ik | \frac{1}{r} | jl \rangle \nu_{lk} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} ,$$

para

$$\langle ik | \frac{1}{r} | jl \rangle = \int \int d\vec{x} d\vec{x}' \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_i) \phi^*(\vec{x}' - \vec{R}_k) U(\vec{x}, \vec{x}') \phi(\vec{x} - \vec{R}_j) \phi(\vec{x}' - \vec{R}_l) , \quad (1.11)$$

e o mesmo para o último termo

$$\sum_{kk'} \langle kk' | \frac{1}{r} | k'k \rangle \nu_{k'} c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} = \sum_{ijkl} \sum_{\sigma} \langle ik | \frac{1}{r} | lj \rangle \nu_{lk} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} .$$

Então, finalmente obtemos o hamiltoniano na base das funções de Wannier

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \langle ij | \frac{1}{r} | kl \rangle c_{i\sigma_1}^{\dagger} c_{j\sigma_2}^{\dagger} c_{k\sigma_1} c_{l\sigma_2} \\ & - \sum_{ijkl} \sum_{\sigma} \{ 2 \langle ik | \frac{1}{r} | jl \rangle - \langle ik | \frac{1}{r} | lj \rangle \} \nu_{lk} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} . \end{aligned} \quad (1.12)$$

Uma escolha otimizada dos estados de Wannier seria minimizar o range e a magnitude de  $\langle ij | 1/r | kl \rangle$ . Para isso, muitos pontos em (1.12) seriam omitidos.

Quando a superfície de Fermi leva a uma banda de condução simples isso poderia ser justificada ignorando os elementos de matriz que acoplam a outras bandas se eles são bem separados da energia de Fermi. Essa aproximação leva a um modelo de Hubbard de uma única banda.

Há duas classes de interações que são omitidas: os termos diretos e os termos de exchange. Os termos diretos envolvem integrais sobre o módulo quadrático das funções de Wannier (isto é,  $|\phi_l|^2$ ). Eles são

$$\nu = \sum_{i \neq j} V_{ij} n_i n_j . \quad (1.13)$$

As interações intersítio  $V_{ij} = \langle ij | 1/r | ji \rangle$  acoplam flutuações de densidade em diferentes sítios.  $V_{ij}$  não são necessariamente menores que  $t_{ij}$ . Quando as interações são pobremente selecionadas elas não decrescem tão rapidamente com a distância. Então, pelas considerações de magnitude, não haveria justificativa em negligenciar  $\nu$ . Por outro lado, nota-se que  $\nu$  acopla flutuações de carga maiores que flutuações de spin. Na vizinhança de transições de fase magnéticas, a contribuição de cada um dos termos para a energia livre não é simples. Eles esperam ser relevantes próximos a instabilidades da densidade de carga. Para o nosso estudo, então, não há razão para não negligenciar  $\nu$  por não acrescentar muita informação relevante (8).

Os termos de exchange incluem acoplamentos magnéticos intersítio. Por exemplo, os termos em dois sítios podem ser escritos como

$$J = \sum_{i \neq j} U_{ijij} c_{is}^{\dagger} c_{js'}^{\dagger} c_{is'} c_{js} = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} J_{ij}^F \left( S_i S_j + \frac{1}{4} n_i n_j \right) , \quad (1.14)$$

onde  $J_{ij}^F = U_{ijij}$ . Esse termo de exchange ferromagnético pode contribuir para tendências ferromagnéticas em metais de transição mas será ignorado no modelo de Hubbard. Sua integral de exchange envolve um ou dois produtos fora da diagonal das funções de Wannier (i.e.  $\phi_i^* \phi_j$ ). O exchange ferromagnético intersítio tal como em (1.14) são suprimidos no "limite atômico", onde os orbitais de Wannier são aproximadamente superposições de orbitais atômicos (Neste limite, o índice de banda suprimido corresponde a um nível atômico de energia):

$$\phi_k(x) \simeq \sum_i e^{ikx_i} \phi(x - x_i) . \quad (1.15)$$

Isso não pode ser uma igualdade desde que as funções de onda atômicas na rede não são ortogonais. Há sobreposições da ordem:

$$\int d^3x |\phi_i^*(x) \phi_j(x)| \simeq e^{-|x_i - x_j|/l_a} , \quad (1.16)$$

onde  $l_a$  é o raio médio do orbital atômico.

Então os parâmetros  $t_{ij}$  e  $J_{ij}$ , os quais envolvem integrais sobre fatores em sobreposição, são todos pequenos. O limite atômico é consistente com os dois limites do modelo de Hubbard:

(1) O limite *tight-binding*, onde conserva um conjunto mínimo de ligações de curto alcance  $t_{ij}$  na rede.

(2) Limite para  $U$  grande. A interação de Hubbard intra-sítio aumenta como as funções de onda atômicas se tornam mais localizadas (21). Então esperamos

$$U \simeq \frac{e^2}{l_a} \gg t_{ij} . \quad (1.17)$$

É possível fazer agora uma aproximação essencial simplificadora. Desde que estamos lidando com bandas de energia estreitas, as funções de Wannier  $\phi$  serão fechadas se parecendo com funções atômicas  $s$ . Além disso, se o comprimento de banda é pequeno, essas funções devem formar uma casca atômica as quais tem um raio menor comparado com o espaço inter-atômico. De (1.11), podemos ver que nessas circunstâncias a integral  $\langle ii | 1/r | ii \rangle = U$  será muito maior em magnitude que qualquer outra integral de (1.11), como aproximação, é sugerido negligenciar todas as outras integrais de (1.11) diferentes de  $U$ . O hamiltoniano de (1.12) se torna

$$\hat{H} = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i-\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} c_{i-\sigma} - U \sum_{i\sigma} \nu_{ii} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} ,$$

ou

$$\hat{H} = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} - U \sum_{i\sigma} \nu_{ii} n_{i\sigma} , \quad (1.18)$$

de acordo com as relações de comutação para férmions e a definição de operador número de partículas

$$n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} . \quad (1.19)$$

De acordo com (1.10), observamos que

$$\nu_{ii} = 1/N \sum_k \nu_k .$$

Como  $\nu_k$  é o número de ocupação do estado  $k$  da banda nos cálculos de Hartree-Fock. Pode ser observado que  $\nu_k = n_k/2 = n/2$ , assim

$$\nu_{ii} = n/2$$

onde  $n$  é o número total de partículas por sítio ou elétrons por átomo. Lembrando que é assumido que os estados de spin up e spin down podem ser igualmente ocupados.

Obserando também que

$$\sum_{i\sigma} n_{i\sigma} = nN .$$

Dessa forma, o hamiltoniano em (1.18) tem a forma

$$\hat{H} = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} - \frac{U}{2} n^2 N , \quad (1.20)$$

este último termo é constante e pode ser negligenciado nos cálculos. A equação (1.20) exhibe o hamiltoniano base para o modelo a ser construído nos capítulos seguintes.

## 2 Propriedades do Modelo de Hubbard

### 2.1 A técnica da Função de Green

Nas próximas seções uma solução aproximada para o problema de correlação para o hamiltoniano de (1.20) será encontrada. O método dos cálculos é baseado na técnica da função de Green descrita por Zubarev (22). De maneira que para estabelecer a notação, as definições principais e as equações básicas dessa técnica são brevemente revisadas nesta seção<sup>1</sup>.

As funções de Green retardada, avançada, "menor" e "maior" definidas nas eq. (D.18), (D.19), (D.20) e (D.21) são:

$$G^r(x, t; x', t') = -i\theta(t - t')\langle[\Psi(x, t), \Psi^\dagger(x', t')]_{\pm}\rangle$$

$$G^a(x, t; x', t') = i\theta(t' - t)\langle[\Psi(x, t), \Psi^\dagger(x', t')]_{\pm}\rangle$$

$$G^<(x, t; x', t') = i\langle\Psi^\dagger(x', t')\Psi(x, t)\rangle$$

$$G^>(x, t; x', t') = i\langle\Psi(x, t)\Psi^\dagger(x', t')\rangle .$$

Utilizando o método da equação do movimento exibida no Anexo E, temos a eq.(E.8)

$$E\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \frac{1}{2\pi}\langle[A; B]_{\eta}\rangle + \langle\langle[A, H]; B\rangle\rangle_E .$$

De acordo com a eq. (D.41)

$$G^<(t, t') = \langle\Psi^\dagger(x', t')\Psi(x, t)\rangle = i \int [G(E + i\omega) - G(E - i\omega)] \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t')}}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} dE .$$

As equações (E.8) e (D.41) formam a base essencial dos cálculos com essas funções de Green.

Todo o empenho será concentrado em obter uma expressão para as funções de Green,

$$G_{jk}^{\sigma}(E) = \langle\langle c_{j\sigma} c_{k\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle , \quad (2.1)$$

de acordo com a eq. (D.41).

---

<sup>1</sup> Ver também os Anexos D e E.

Desde que, como sabemos, um conhecimento dessa função de Green habilita o cálculo de energias de pseudo-partículas, a energia de Fermi, a energia livre etc. Por exemplo, substituindo (2.1) em (D.41), colocando  $j = k$ ,  $t - t' = 0$  e somando sobre  $j$ , obtém-se, para  $n_\sigma$  dos elétrons por átomo de spin  $\sigma$  a expressão

$$G_{jj}^\sigma(t) = i \int_{-\infty}^{\infty} [G^\sigma(E + i\varepsilon) - G^\sigma(E - i\varepsilon)] \frac{dE}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} ,$$

como mostrado por Zubarev

$$n_\sigma = 1/N \sum_j \langle c_{j\sigma}^\dagger; c_{j\sigma} \rangle = 1/N \sum_j G_{jj}^\sigma(t) , \quad (2.2)$$

assim,

$$n_\sigma = \frac{i}{N} \sum_j \int_{-\infty}^{\infty} [G_{jj}^\sigma(E + i\varepsilon) - G_{jj}^\sigma(E - i\varepsilon)] \frac{dE}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} , \quad (2.3)$$

como também

$$n_\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} f(E) \rho_\sigma(E) dE , \quad (2.4)$$

com  $T \rightarrow 0 (\beta \rightarrow \infty)$  temos

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \rightarrow \Theta(\mu - E), \text{ e}$$

$$n_\sigma = \int_{-\infty}^{\mu} \Theta(\mu - E) \rho_\sigma(E) dE ,$$

o que nos mostra o valor da densidade de estados

$$\rho_\sigma(E) = \frac{i}{N} \sum_j [G^\sigma(E + i\varepsilon) - G^\sigma(E - i\varepsilon)] . \quad (2.5)$$

Com base nas equações supracitadas, tem-se as ferramentas necessárias para o desenvolvimento da técnica e extração das propriedades fundamentais na caracterização dos sistemas estudados.

## 2.2 Solução Aproximada do problema de Correlação

Nesta seção, o problema de correlação para o hamiltoniano em (1.20) será estudado para o caso de comprimento de banda finito pela mesma técnica usada na seção anterior. No presente cálculo, contudo, certos termos adicionais aparecerão os quais tem que ser tratados aproximadamente para obter uma solução .

Retornando ao hamiltoniano em (1.20), encontramos que

$$\hat{H} = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} .$$

Antecipando agora algumas relações de comutações úteis mais a frente

$$[c_{i\sigma}, H] = \sum_k t_{ik} c_{k\sigma} + U n_{i-\sigma} c_{i\sigma} , \quad (2.6)$$

$$[n_{i\sigma}, \hat{H}] = \sum_j t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} - \sum_j t_{ji} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma} .$$

Com

$$t_{ij} = t_{ji} ,$$

$$[n_{i\sigma}, \hat{H}] = \sum_j t_{ij} (c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} - c_{j\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}) . \quad (2.7)$$

Assim, da eq. (E.8) e pela definição da equação da função de Green temos

$$\begin{aligned} EG_{ij}^{\sigma}(E) &= 1/2\pi \langle \{c_{i\sigma}, c_{j\sigma}^{\dagger}\} \rangle + \langle\langle [c_{i\sigma}, H]; c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_E \\ &= 1/2\pi \delta_{i,j} + \langle\langle (\sum_k t_{ik} c_{k\sigma} + U c_{i\sigma} n_{i-\sigma}); c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_E \\ &= 1/2\pi \delta_{i,j} + \sum_k t_{ik} \langle\langle c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_E + U \langle\langle c_{i\sigma} n_{i-\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_E , \end{aligned}$$

definindo também a função  $\Gamma_{ij}^{\sigma}(E)$

$$\Gamma_{ij}^{\sigma}(E) = \langle\langle c_{i\sigma} n_{i-\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle . \quad (2.8)$$

Assim, o valor da função de Green se torna

$$EG_{ij}^{\sigma}(E) = 1/2\pi \delta_{i,j} + \sum_k T_{ik} G_{kj}^{\sigma}(E) + U \Gamma_{ij}^{\sigma}(E) . \quad (2.9)$$

Também para  $\Gamma_{ij}^{\sigma}(E)$

$$E\Gamma_{ij}^{\sigma}(E) = 1/2\pi \langle \{c_{i\sigma} n_{i-\sigma}, c_{j\sigma}^{\dagger}\} \rangle + \langle\langle [c_{i\sigma} n_{i-\sigma}, H]; c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_E .$$

Em que

$$\{c_{i\sigma} n_{i-\sigma}, c_{j\sigma}^{\dagger}\} = \delta_{i,j} n_{i-\sigma} ,$$



$$[c_{i\sigma}n_{i-\sigma}, H] = c_{i\sigma}\left\{\sum_k t_{ik}(c_{i-\sigma}^\dagger c_{k-\sigma} - c_{k-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma})\right\} + \left\{\sum_k t_{ik}c_{k\sigma} + U c_{i\sigma}n_{i-\sigma}\right\}n_{i-\sigma} .$$

Daí

$$E\Gamma_{ij}^\sigma(E) = 1/2\pi \langle \delta_{i,j}n_{i-\sigma} \rangle + \langle \langle (c_{i\sigma}\{\sum_k t_{ik}(c_{i-\sigma}^\dagger c_{k-\sigma} - c_{k-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma})\} + \{\sum_k t_{ik}c_{k\sigma} + U c_{i\sigma}n_{i-\sigma}\}n_{i-\sigma}); c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle_E .$$

$$E\Gamma_{ij}^\sigma(E) = 1/2\pi \delta_{i,j} \langle n_{i-\sigma} \rangle + U\Gamma_{ij}^\sigma(E) + \sum_{k \neq i} t_{ik} \langle \langle c_{k\sigma}n_{i-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle_E + \sum_{k \neq i} t_{ik} \langle \langle c_{i\sigma}c_{i-\sigma}^\dagger c_{k-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle_E - \sum_{k \neq i} t_{ik} \langle \langle c_{i\sigma}c_{k-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle_E + t_{ii} \langle \langle c_{i\sigma}n_{i-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle_E .$$

Como

$$t_{ii} = t_0 ,$$

o valor da função  $\Gamma$  tem a forma

$$E\Gamma_{ij}^\sigma(E) = 1/2\pi \delta_{i,j} \langle n_{i-\sigma} \rangle + U\Gamma_{ij}^\sigma(E) + t_0\Gamma_{ij}^\sigma(E) + \sum_{k \neq i} t_{ik} \langle \langle c_{k\sigma}n_{i-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle_E + \sum_{k \neq i} t_{ik} \langle \langle c_{i\sigma}c_{i-\sigma}^\dagger c_{k-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle_E - \sum_{k \neq i} t_{ik} \langle \langle c_{i\sigma}c_{k-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle_E . \quad (2.10)$$

Então, qualquer aproximação que seja feita no último par de termos de (2.10), obteremos uma teoria que vai novamente na solução exata no limite de zero comprimento de banda.

### 2.2.1 No limite de comprimento de onda zero

No sentido de para a sequência das equações da função de Green uma expressão aproximada será substituída para o último par de termos em (2.10). Assim, no limite  $t_{ij} = t_0\delta_{i,j}$ , os últimos três termos da eq. (2.10) tornam-se zero

$$E\Gamma_{ij}^\sigma(E) = 1/2\pi \delta_{i,j} \langle n_{i-\sigma} \rangle + U\Gamma_{ij}^\sigma(E) + t_0\Gamma_{ij}^\sigma(E) + \sum_{k \neq i} t_{ik} \langle \langle c_{k\sigma}n_{i-\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle_E . \quad (2.11)$$

Utilizando agora as seguintes aproximações encontradas em Zubarev,

$$\langle\langle n_{i-\sigma} c_{k\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle_E \approx \langle n_{i-\sigma} \rangle G_{kj}^\sigma(E) , \quad (2.12)$$

$$\langle\langle c_{i-\sigma}^\dagger c_{k-\sigma} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle_E \approx \langle c_{i-\sigma}^\dagger c_{k-\sigma} \rangle G_{ij}^\sigma(E) , \quad (2.13)$$

$$\langle\langle c_{k-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^\dagger \rangle\rangle_E \approx \langle c_{k-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma} \rangle G_{ij}^\sigma(E) . \quad (2.14)$$

Fazendo essas aproximações obtemos que é praticamente a teoria mais "grosseira" possível consistente com a condição que se reduz ao limite de zero comprimento de banda. O último par de termos de (2.10) tende a zero pois

$$\sum_{k \neq i} t_{ik} \langle c_{i-\sigma}^\dagger c_{k-\sigma} \rangle = \sum_{k \neq i} t_{ik} \langle c_{k-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma} \rangle .$$

Com  $t_{ik} = t_{ki}$ , temos

$$E\Gamma_{ij}^\sigma(E) \approx 1/2\pi \delta_{i,j} \langle n_{i-\sigma} \rangle + U\Gamma_{ij}^\sigma(E) + t_0\Gamma_{ij}^\sigma(E) + \sum_{k \neq i} t_{ik} \langle n_{i-\sigma} \rangle G_{kj}^\sigma(E) ,$$

$$(E - t_0 - U)\Gamma_{ij}^\sigma(E) \approx 1/2\pi \delta_{i,j} \langle n_{i-\sigma} \rangle + \sum_{k \neq i} t_{ik} \langle n_{i-\sigma} \rangle G_{kj}^\sigma(E) ,$$

assumindo

$$\langle n_{i\sigma} \rangle = n_\sigma , \quad (2.15)$$

que segue da simetria translacional. Estritamente falando, segue da simetria do problema que  $n_\sigma$  é independente de  $\sigma$  e, conseqüentemente, igual a  $\frac{1}{2}n$ . Contudo, poderíamos ver intuitivamente que quando soluções das equações com  $n_\uparrow \neq n_\downarrow$  existe, aquelas soluções são corretas com o possível ferromagnetismo do sistema (provido que eles tem baixas energias que a solução não magnética).

Podemos apresentar razões dessa situação pela imaginação que um campo magnético mínimo é aplicado ao sistema; esse campo destrói a simetria entre os spins up e down, mas é tão pequeno que pode ser negligenciado nos cálculos ((8)).

Pode ser lembrado que uma situação similar existe no caso do comprimento de banda zero discutido na seção anterior, mas que nada novo será encontrado aqui considerando soluções para  $n_\uparrow \neq n_\downarrow$ . Também investigamos se o propósito pode ser designado para soluções (proibindo a simetria) para  $\langle n_{i\sigma} \rangle$  não é dependente de  $i$  ou até mesmo para quaisquer quantidades como  $\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j-\sigma} \rangle$  não tendem a zero. A resposta poderia

ser que estas soluções correspondem a possibilidades de antiferromagnetismo, arranjos de spin espiral, etc.

Substituindo as aproximações (2.12) a (2.14) em (2.10), obtêm-se

$$(E - t_0 - U)\Gamma_{ij}^\sigma(E) \approx 1/2\pi \delta_{i,j}n_{-\sigma} + n_{-\sigma} \sum_{k \neq i} t_{ik} G_{kj}^\sigma(E) , \quad (2.16)$$

ou seja,

$$\Gamma_{ij}^\sigma(E) \approx \frac{n_{-\sigma}}{(E - t_0 - U)} \left( \frac{1}{2\pi} \delta_{i,j} + \sum_{k \neq i} t_{ik} G_{kj}^\sigma(E) \right) , \quad (2.17)$$

substituindo em (2.9)

$$EG_{ij}^\sigma(E) = 1/2\pi \delta_{i,j} + \sum_k t_{ik} G_{kj}^\sigma(E) + U \frac{n_{-\sigma}}{(E - t_0 - U)} \left( \frac{1}{2\pi} \delta_{i,j} + \sum_{k \neq i} t_{ik} G_{kj}^\sigma(E) \right) .$$

$$EG_{ij}^\sigma(E) = t_0 G_{ij}^\sigma(E) + \left( 1 + U \frac{n_{-\sigma}}{(E - t_0 - U)} \right) \left( \frac{1}{2\pi} \delta_{i,j} + \sum_{k \neq i} t_{ik} G_{kj}^\sigma(E) \right) . \quad (2.18)$$

Usando a transformada de Fourier

$$G_{ij}^\sigma(E) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} G^\sigma(q, E) e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} , \quad (2.19)$$

usando

$$t_{ik} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{j}} \varepsilon_k e^{i\vec{j}(\vec{R}_i - \vec{R}_k)} .$$

Assim, a função de Green se torna

$$G^\sigma(q, E) = \frac{1}{2\pi} \frac{E - t_0 + U(n_{i-\sigma} - 1)}{(E - \varepsilon_q)(E - t_0 - U) - Un_{-\sigma}(\varepsilon_q - t_0)} . \quad (2.20)$$

## 2.3 Propriedades da solução aproximada

A natureza geral da solução dada por (2.20) será investigada. A expressão (2.20) para  $G^\sigma(E)$  é uma função razoável de  $E$  e pode ser resolvida em frações parciais. Primeiro resolvendo o denominador da eq. (2.20)

$$(E - \varepsilon_q)(E - t_0 - U) - Un_{-\sigma}(\varepsilon_q - t_0) = 0 , \quad (2.21)$$

$$E^2 - E(\varepsilon_q + t_0 + U) + Un_{-\sigma}t_0 + \varepsilon_q(t_0 + U(1 - n_{-\sigma})) = 0 , \quad (2.22)$$

$$E_{q\sigma}^i = \frac{(\varepsilon_q + t_0 + U) \pm \sqrt{(\varepsilon_q + t_0 + U)^2 - 4[Un_{-\sigma}t_0 + \varepsilon_q(t_0 + U(1 - n_{-\sigma}))]}}{2} ,$$

chamando

$$\Delta_{q\sigma} = (\varepsilon_q + t_0 + U)^2 - 4[Un_{-\sigma}t_0 + \varepsilon_q(t_0 + U(1 - n_{-\sigma}))] , \quad (2.23)$$

$$E_{q\sigma}^i = \frac{(\varepsilon_q + t_0 + U) \pm \sqrt{\Delta_{q\sigma}}}{2} , \quad (2.24)$$

assim,

$$E^2 - E(\varepsilon_q + t_0 + U) + Un_{-\sigma}t_0 + \varepsilon_q(t_0 + U(1 - n_{-\sigma})) = (E - E_{q\sigma}^1)(E - E_{q\sigma}^2) ,$$

fazendo

$$G^\sigma(q, E) = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{E - t_0 + U(n_{i-\sigma} - 1)}{(E - E_{q\sigma}^1)(E - E_{q\sigma}^2)} \right] ,$$

encontramos

$$G^\sigma(q, E) = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{E_{q\sigma}^1 - E_{q\sigma}^2} \right) \left[ \frac{E_{q\sigma}^1 - t_0 + U(n_{i-\sigma} - 1)}{(E - E_{q\sigma}^1)} - \frac{E_{q\sigma}^2 - t_0 + U(n_{i-\sigma} - 1)}{(E - E_{q\sigma}^2)} \right] , \quad (2.25)$$

definindo

$$A_{q\sigma}^i = \pm \frac{E_{q\sigma}^i - t_0 + U(n_{i-\sigma} - 1)}{E_{q\sigma}^1 - E_{q\sigma}^2} ,$$

então

$$G^\sigma(q, E) = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{A_{q\sigma}^1}{(E - E_{q\sigma}^1)} + \frac{A_{q\sigma}^2}{(E - E_{q\sigma}^2)} \right] . \quad (2.26)$$

Assumimos que

$$E_{q\sigma}^1 < E_{q\sigma}^2 \Rightarrow E_{q\sigma}^1 - E_{q\sigma}^2 < 0 ,$$

assim,

$$E_{q\sigma}^1 - t_0 - U(1 - n_{-\sigma}) < 0 .$$

$$E_{q\sigma}^2 - t_0 - U(1 - n_{-\sigma}) > 0 ,$$

e dessa forma

$$A_{q\sigma}^i > 0 .$$

Com  $A_{q\sigma}^1, A_{q\sigma}^2 > 0$  . Se temos , então a expressão (2.26) seria a função de Green apropriada para uma estrutura de bandas tendo duas bandas com as leis de dispersão  $E = E_{q\sigma}^1$  e  $E = E_{q\sigma}^2$ . O efeito dos coeficientes  $A_{q\sigma}^i$  não pode ser dada em qualquer interpretação além do que é dito que eles reduzem a densidade de estados em cada banda em tal caminho que o número total de estados por átomo em ambas as bandas juntas é apenas 1 e não 2 como seria se  $A_{q\sigma}^1 = A_{q\sigma}^2 = 1$ . Podemos ver isso diretamente notando de (2.5) e (2.19) temos

$$E_{q\sigma}^1 - E_{q\sigma}^2 = \sqrt{\Delta_{q\sigma}}$$

$$A_{q\sigma}^i = \pm \frac{(\frac{\varepsilon_q + t_0 + U}{2} \pm \sqrt{\Delta_{q\sigma}}) - t_0 + U(n_{-\sigma} - 1)}{\sqrt{\Delta_{q\sigma}}} .$$

Finalmente, a densidade de probabilidade definida por

$$\rho_{\sigma}(E) = \frac{i}{N} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \sum_q \{G^{\sigma}(q, E + i\varepsilon) - G^{\sigma}(q, E - i\varepsilon)\} , \quad (2.27)$$

pois

$$\rho_{\sigma}(E) = \frac{i}{N} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \sum_j \{G_{jj}^{\sigma}(E + i\varepsilon) - G_{jj}^{\sigma}(E - i\varepsilon)\} ,$$

e

$$G_{ij}^{\sigma}(E) = \frac{1}{N} \sum_q G^{\sigma}(q, E) e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} ,$$

$$G_{jj}^{\sigma}(E) = \frac{1}{N} \sum_q G^{\sigma}(q, E) ,$$

assim,

$$G^{\sigma}(q, E) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} G_{ij}^{\sigma}(E) e^{-i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} ,$$

$$G^{\sigma}(q, E) = \frac{1}{N} \sum_j G_{jj}^{\sigma}(E) ,$$

Novamente

$$G^\sigma(q, E \pm i\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{A_{q\sigma}^1}{(E \pm i\varepsilon - E_{q\sigma}^1)} + \frac{A_{q\sigma}^2}{(E \pm i\varepsilon - E_{q\sigma}^2)} \right],$$

então

$$\begin{aligned} \rho_\sigma(E) = \frac{1}{2\pi N} i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \sum_q \{ & \left[ \frac{A_{q\sigma}^1}{(E + i\varepsilon - E_{q\sigma}^1)} + \frac{A_{q\sigma}^2}{(E + i\varepsilon - E_{q\sigma}^2)} \right] \} \\ & - \left[ \frac{A_{q\sigma}^1}{(E - i\varepsilon - E_{q\sigma}^1)} + \frac{A_{q\sigma}^2}{(E - i\varepsilon - E_{q\sigma}^2)} \right] \} , \end{aligned}$$

$$\rho_\sigma(E) = \frac{1}{2\pi N} i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \sum_q \{ A_{q\sigma}^1 \left[ \frac{1}{E - E_{q\sigma}^1 + i\varepsilon} - \frac{1}{E - E_{q\sigma}^1 - i\varepsilon} \right] + A_{q\sigma}^2 \left[ \frac{1}{E - E_{q\sigma}^2 + i\varepsilon} - \frac{1}{E - E_{q\sigma}^2 - i\varepsilon} \right] \} ,$$

com

$$\left[ \frac{1}{E - E_{q\sigma}^i + i\varepsilon} - \frac{1}{E - E_{q\sigma}^i - i\varepsilon} \right] = -i2\pi\delta(E - E_{q\sigma}^i) .$$

Dessa forma, a densidade de estados tem a forma

$$\rho_\sigma(E) = \frac{1}{N} \sum_q [A_{q\sigma}^1 \delta(E - E_{q\sigma}^1) + A_{q\sigma}^2 \delta(E - E_{q\sigma}^2)] . \quad (2.28)$$

Enquanto que o número de partículas será escrito como

$$n_\sigma = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\mu} \Theta(\mu - E) \sum_q [A_{q\sigma}^1 \delta(E - E_{q\sigma}^1) + A_{q\sigma}^2 \delta(E - E_{q\sigma}^2)] dE . \quad (2.29)$$

Este procedimento de dedução de propriedades será utilizado como modelo para o desenvolvimento de nosso sistema, uma cadeia polimérica bipartida, nos próximos capítulos.

## Parte II

### Resultados e Discussão

### 3 Campo médio antiferromagnético

Com o domínio da técnica usada por Hubbard na obtenção das propriedades de um sistema, tomaremos agora este método para obter as propriedades do nosso sistema, chamado aqui como cadeia  $AB_2$ .

O sistema trata-se de uma rede unidimensional de átomos com múltiplos elétrons em diferentes órbitas. Quando os átomos juntos formam um sólido, os elétrons nas órbitas mais externas tornam-se itinerantes. Os elétrons nas órbitas próximas às mais externas estão em sua maioria localizados em torno dos sítios atômicos, mas tunelam para a segunda camada dos vizinhos próximos com probabilidades não negligenciadas. Consideramos apenas estes elétrons das segundas camadas os quais são esperados possuir as regras essenciais na determinação de várias propriedades físicas de baixa energia do sistema. Os elétrons nos outros estados não contêm propriedades físicas para baixas energias e podem ser negligenciados no momento. Se a segunda camada é não degenerada, nós temos um modelo de rede no qual os elétrons mantêm-se nos sítios da rede e saltam de um sítio para o outro.

A interação inter-atômica é negligenciada e a interação intra-atômica,  $U$ , é independente do sítio ou do átomo. A cadeia é bipartida<sup>1</sup> tal que  $\Lambda = A \cup B$  e  $A \cap B = \emptyset$ . O termo de *hopping* é diferente de zero apenas para saltos entre diferentes subredes e vizinhos próximos.

Utilizando o hamiltoniano de hubbard de (1.20), retirando o último termo constante e adicionando o termo do potencial químico,

$$\hat{H} = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j\sigma} + \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i-\sigma} - \mu \sum_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma} ,$$

podemos dividir a rede em dois subconjuntos como já feito, então

$$\hat{n}_{i\sigma} = \hat{n}_{A,i\sigma} + \hat{n}_{B,i\sigma} \quad , \quad \hat{c}_{j\sigma} = \hat{c}_{A,j\sigma} + \hat{c}_{B,j\sigma} \quad e \quad \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} = \hat{c}_{A,i\sigma}^{\dagger} + \hat{c}_{B,i\sigma}^{\dagger} ,$$

$$\hat{H} = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} (\hat{c}_{A,i\sigma}^{\dagger} + \hat{c}_{B,i\sigma}^{\dagger}) (\hat{c}_{A,j\sigma} + \hat{c}_{B,j\sigma}) + \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} (\hat{n}_{A,i\sigma} + \hat{n}_{B,i\sigma}) (\hat{n}_{A,i-\sigma} + \hat{n}_{B,i-\sigma}) - \mu \sum_{i\sigma} (\hat{n}_{A,i\sigma} + \hat{n}_{B,i\sigma}) ,$$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} [\hat{c}_{A,i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{A,j\sigma} + \hat{c}_{A,i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{B,j\sigma} + \hat{c}_{B,i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{A,j\sigma} + \hat{c}_{B,i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{B,j\sigma}] \\ & + \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} [\hat{n}_{A,i\sigma} \hat{n}_{A,i-\sigma} + \hat{n}_{A,i\sigma} \hat{n}_{B,i-\sigma} + \hat{n}_{B,i\sigma} \hat{n}_{A,i-\sigma} + \hat{n}_{B,i\sigma} \hat{n}_{B,i-\sigma}] \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Ver descrição mais detalhada no Anexo C.



$$-\mu \sum_{i\sigma} (\hat{n}_{A,i\sigma} + \hat{n}_{A,i\sigma}) ,$$

Como a matriz de salto só é diferente de zero para diferentes subconjuntos e a interação é intra atômica, teremos

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} [\hat{c}_{A,i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{B,j\sigma} + \hat{c}_{B,i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{A,j\sigma}] + \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} [\hat{n}_{A,i\sigma} \hat{n}_{A,i-\sigma} + \hat{n}_{B,i\sigma} \hat{n}_{B,i-\sigma}] \\ & - \mu \sum_{i\sigma} (\hat{n}_{A,i\sigma} + \hat{n}_{A,i\sigma}) , \end{aligned} \quad (3.1)$$

e de (1.7) e (1.5)

$$t_{ij} = \frac{1}{N} \sum_k \varepsilon_k e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} , \quad \hat{c}_{k\sigma}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} ,$$

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\vec{k}\vec{R}_j} \hat{c}_{k\sigma}^{\dagger} = \frac{1}{N} \sum_i \sum_k e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} = \hat{c}_{j\sigma}^{\dagger} ,$$

$$\hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\vec{k}\vec{R}_i} \hat{c}_{k\sigma}^{\dagger} .$$

Assim o termo não interagente toma a forma

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{ij} \sum_{\sigma} \left( \frac{1}{N} \sum_k \varepsilon_k e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \right) \left[ \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\vec{k}\vec{R}_i} \hat{c}_{A,k\sigma}^{\dagger} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\vec{k}\vec{R}_i} \right) \right. \\ & \left. + \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\vec{k}\vec{R}_i} \hat{c}_{B,k\sigma}^{\dagger} \right) \left( \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\vec{k}\vec{R}_i} \hat{c}_{A,k\sigma} \right) \right] , \end{aligned}$$

onde

$$\varepsilon_k = -2t \cos(ka) .$$

Para o termo da interação , sabemos que

$$\langle ii | \frac{1}{r} | ii \rangle = \int \int d\vec{x} d\vec{x}' \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_i) \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_i) U(\vec{x}, \vec{x}') \phi(\vec{x} - \vec{R}_i) \phi(\vec{x} - \vec{R}_i) ,$$

Com os operadores de campo

$$\psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{x}) = \sum_k \varphi_k^*(\vec{x}) \hat{c}_{k,\sigma}^{\dagger} = \sum_i \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_i) \hat{c}_{i,\sigma}^{\dagger} ,$$

com o Hamiltoniano interagente

$$\frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i-\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} \int \int d\vec{x} d\vec{x}' \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_i) \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_i) U(\vec{x}, \vec{x}') \phi(\vec{x} - \vec{R}_i) \phi(\vec{x} - \vec{R}_i) \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i\sigma} \hat{c}_{i-\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i-\sigma} =$$

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} \int \int d\vec{x} d\vec{x}' \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_i) \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \phi^*(\vec{x} - \vec{R}_i) \hat{c}_{i-\sigma}^\dagger U(\vec{x}, \vec{x}') \phi(\vec{x} - \vec{R}_i) \hat{c}_{i\sigma} \phi(\vec{x} - \vec{R}_i) \hat{c}_{i-\sigma} = \\
& \frac{1}{2N^3} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4 \sigma} \int \int d\vec{x} d\vec{x}' \varphi_{k_1}^\dagger(\vec{x}) c_{k_1 \sigma}^\dagger \varphi_{k_2}^\dagger(\vec{x}) \hat{c}_{k_2 \sigma}^\dagger U(\vec{x}, \vec{x}') \varphi_{k_3}(\vec{x}) \hat{c}_{k_3 \sigma} \varphi_{k_4}(\vec{x}) \hat{c}_{k_4 \sigma} = \\
& \frac{1}{2N^3} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4 \sigma} \langle k_1 k_2 | \frac{1}{r} | k_3 k_4 \rangle \hat{c}_{k_1 \sigma}^\dagger \hat{c}_{k_2 \sigma}^\dagger \hat{c}_{k_3 \sigma} \hat{c}_{k_4 \sigma} ,
\end{aligned}$$

adotando a aproximação de Hartree-Fock,

$$\frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i-\sigma} = \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} [\hat{n}_{i\sigma} < \hat{n}_{i-\sigma} > + < \hat{n}_{i\sigma} > \hat{n}_{i-\sigma} - < \hat{n}_{i\sigma} > < \hat{n}_{i-\sigma} >] , \quad (3.2)$$

e considerando que  $< \hat{n}_{i\sigma} > = n_i$ , temos

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i-\sigma} &= \frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} [\hat{n}_{i\sigma} n_{-\sigma} + \hat{n}_{i-\sigma} n_{\sigma} - n_{\sigma} n_{-\sigma}] = \\
& U \sum_{i\sigma} [\hat{n}_{i\sigma} n_{-\sigma}] - U N n_{\uparrow} n_{\downarrow} , \quad (3.3)
\end{aligned}$$

este último termo sendo uma constante e será negligenciado, como efetuado nas operações do capítulo 2. Então

$$\frac{1}{2} U \sum_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{i-\sigma} = U \sum_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma} n_{-\sigma} .$$

Para o potencial químico, facilmente observa-se que

$$\sum_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma} = \sum_{k\sigma} \hat{n}_{k\sigma} .$$

Então o Hamiltoniano no espaço  $k$  torna-se

$$\hat{H} = \sum_{k\sigma} \left\{ \varepsilon_k [\hat{c}_{A,k\sigma}^\dagger \hat{c}_{B,k\sigma} + \hat{c}_{B,k\sigma}^\dagger \hat{c}_{A,k\sigma}] + U [\hat{n}_{A,k\sigma} n_{A,-\sigma} + \hat{n}_{B,k\sigma} n_{B,-\sigma}] - \mu (\hat{n}_{A,k\sigma} + \hat{n}_{B,k\sigma}) \right\} .$$

Para tornar os cálculos mais fidedignos, construiremos um Hamiltoniano para a cadeia  $AB_2$  como  $ABB'$  uma vez que qualquer elétron em A pode saltar tanto para um sítio de B quanto de B', mas, claramente, permaneceremos com propriedades iguais tanto para B quanto para B'. O Hamiltoniano será

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \sum_{k\sigma} \left\{ \varepsilon_k [\hat{c}_{A,k\sigma}^\dagger \hat{c}_{B,k\sigma} + \hat{c}_{A,k\sigma}^\dagger \hat{c}_{B',k\sigma} + \hat{c}_{B,k\sigma}^\dagger \hat{c}_{A,k\sigma} + \hat{c}_{B',k\sigma}^\dagger \hat{c}_{A,k\sigma}] \right. \\
&\quad \left. + U [\hat{n}_{A,k\sigma} n_{A,-\sigma} + \hat{n}_{B,k\sigma} n_{B,-\sigma} + \hat{n}_{B',k\sigma} n_{B',-\sigma}] - \mu (\hat{n}_{A,k\sigma} + \hat{n}_{B,k\sigma} + \hat{n}_{B',k\sigma}) \right\} .
\end{aligned}$$

Usando as funções de Green

$$G_{kk'}^{\sigma xa} \equiv \ll \hat{c}_{kx\sigma}, \hat{c}_{k'a\sigma}^\dagger \gg, \quad (3.4)$$

$$G_{kk'}^{\sigma xb} \equiv \ll \hat{c}_{kx\sigma}, \hat{c}_{k' b\sigma}^\dagger \gg, \quad (3.5)$$

e a relação ,

$$E \langle \langle A; B \rangle \rangle_E = \frac{1}{2\pi} \langle [A; B]_+ \rangle + \langle \langle [A, H]; B \rangle \rangle_E,$$

temos que.

$$EG_{kk'}^{\sigma xy}(E) = \frac{1}{2\pi} \langle \{ \hat{c}_{kx\sigma}; \hat{c}_{k'y\sigma}^\dagger \} \rangle + \langle \langle [\hat{c}_{kx\sigma}, H]; \hat{c}_{k'y\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\varepsilon.$$

E as relações de comutação e anticomutação descritas no Anexo A, podemos encontrar a solução para a equação acima:

$$\begin{aligned} [c_{kx\sigma}, H] &= \varepsilon_k \{ \delta_{xa} (\hat{c}_{B,k\sigma} + \hat{c}_{B',k\sigma}) + (\delta_{xB} + \delta_{xB'}) \hat{c}_{A,k\sigma} \} \\ &+ \{ (Un_{A,-\sigma} - \mu) \delta_{xA} \hat{c}_{A,k\sigma} + (Un_{B,-\sigma} - \mu) \delta_{xB} \hat{c}_{B,k\sigma} + (Un_{B',-\sigma} - \mu) \delta_{xB'} \hat{c}_{B',k\sigma} \} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Substituindo a equação acima e utilizando a aproximação de Zubarev (2.12)

$$\langle \langle \hat{n}_{i-\sigma} c_{k\sigma}; \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle_E \approx \langle \hat{n}_{i-\sigma} \rangle G_{kj}^\sigma(E),$$

temos

$$\begin{aligned} EG_{kk'}^{\sigma xy}(E) &= \frac{\delta_{kk'} \delta_{xy}}{2\pi} + \varepsilon_k \delta_{xa} \langle \langle \hat{c}_{B,k\sigma} + \hat{c}_{B',k\sigma}; \hat{c}_{k'y\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\varepsilon + \varepsilon_k (\delta_{xB} + \delta_{xB'}) \langle \langle \hat{c}_{A,k\sigma}; \hat{c}_{k'y\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\varepsilon \\ &+ (Un_{A,-\sigma} - \mu) \delta_{xA} \langle \langle \hat{c}_{A,k\sigma}; \hat{c}_{k'y\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\varepsilon + (Un_{B,-\sigma} - \mu) \delta_{xB} \langle \langle \hat{c}_{B,k\sigma}; \hat{c}_{k'y\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\varepsilon + (Un_{B',-\sigma} - \mu) \delta_{xB'} \langle \langle \hat{c}_{B',k\sigma}; \hat{c}_{k'y\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\varepsilon. \end{aligned}$$

Ou,

$$\begin{aligned} EG_{kk'}^{\sigma xy}(E) &= \frac{\delta_{kk'} \delta_{xy}}{2\pi} + \varepsilon_k \delta_{xa} (G_{kk'}^{\sigma By}(E) + G_{kk'}^{\sigma B'y}(E)) + \varepsilon_k (\delta_{xB} + \delta_{xB'}) G_{kk'}^{\sigma Ay}(E) \\ &+ (Un_{A,-\sigma} - \mu) \delta_{xA} G_{kk'}^{\sigma Ay}(E) + (Un_{B,-\sigma} - \mu) \delta_{xB} G_{kk'}^{\sigma By}(E) + (Un_{B',-\sigma} - \mu) \delta_{xB'} G_{kk'}^{\sigma B'y}(E). \end{aligned}$$

Teremos então

$$EG_{kk'}^{\sigma Ay}(E) = \frac{\delta_{kk'} \delta_{Ay}}{2\pi} + \varepsilon_k (G_{kk'}^{By\sigma}(E) + G_{kk'}^{B'y\sigma}(E)) + (Un_{A,-\sigma} - \mu) G_{kk'}^{Ay\sigma}(E)$$

$$EG_{kk'}^{\sigma By}(E) = \frac{\delta_{kk'} \delta_{By}}{2\pi} + (Un_{B,-\sigma} - \mu) G_{kk'}^{By\sigma}(E) + \varepsilon_k G_{kk'}^{Ay\sigma}(E)$$

$$EG_{kk'}^{\sigma B'y}(E) = \frac{\delta_{kk'}\delta_{B'y}}{2\pi} + (Un_{B',-\sigma} - \mu)G_{kk'}^{B'y\sigma}(E) + \varepsilon_k G_{kk'}^{Ay\sigma}(E)$$

Assim,

$$(E - Un_{A,-\sigma} + \mu)G_{kk'}^{\sigma Ay}(E) = \frac{\delta_{kk'}\delta_{Ay}}{2\pi} + \varepsilon_k (G_{kk'}^{By\sigma}(E) + G_{kk'}^{B'y\sigma}(E))$$

$$(E - Un_{B,-\sigma} + \mu)G_{kk'}^{\sigma By}(E) = \frac{\delta_{kk'}\delta_{By}}{2\pi} + \varepsilon_k G_{kk'}^{Ay\sigma}(E)$$

$$(E - Un_{B',-\sigma} + \mu)G_{kk'}^{\sigma B'y}(E) = \frac{\delta_{kk'}\delta_{B'y}}{2\pi} + \varepsilon_k G_{kk'}^{Ay\sigma}(E)$$

No espaço  $k$ , um elétron deve sair de um estado energético  $k$  num sítio  $i \in A$  e ir para outro estado com mesma energia  $k$  num sítio  $j \in B$ . Então  $k = k'$ . E, como observado que as propriedades de  $B$  e  $B'$  são iguais, temos que  $n_{B,\sigma} = n_{B',\sigma}$  o que nos leva a afirmar que  $G_k^{\sigma B'B'} = G_k^{\sigma BB}$ .

A fim de encontrar o número de partículas por sítio de cada subrede, utilizando a equação da função espectral, dada por

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} [G(\omega + i\eta) - G(\omega - i\eta)] = -i(1 + e^{\beta\omega})J(\omega)$$

temos a equação

$$\langle c_{x,k\sigma}^\dagger c_{x,k\sigma} \rangle = n_{x,k\sigma} = \int_{-\infty}^{\infty} J_k^{\sigma xx}(\omega) d\omega \quad (3.7)$$

As funções de Green tem os seguintes resultados

$$G_k^{\sigma AA} = \frac{(E - E_{k\sigma,0})}{2\pi(E - E_{k\sigma,2+})(E - E_{k\sigma,2-})}, \quad (3.8)$$

$$G_k^{\sigma AB} = G_k^{\sigma BA} = G_k^{\sigma AB'} = G_k^{k\sigma B'A} = \frac{\varepsilon_k}{2\pi(E - E_{k\sigma,2+})(E - E_{k\sigma,2-})}, \quad (3.9)$$

e

$$G_k^{\sigma BB} = G_k^{\sigma B'B'} = \frac{(E - E_{k\sigma,1+})(E - E_{k\sigma,1-})}{2\pi(E - E_{k\sigma,0})(E - E_{k\sigma,2+})(E - E_{k\sigma,2-})}, \quad (3.10)$$

onde

$$E_{k\sigma,\alpha\pm} = U \left( \frac{n_{A,-\sigma} + n_{B,-\sigma}}{2} \right) \pm \sqrt{U^2 \left( \frac{n_{A,-\sigma} + n_{B,-\sigma}}{2} \right)^2 - \alpha \varepsilon_k^2}, \quad (3.11)$$

e

$$E_{k\sigma,0} = U n_{B,-\sigma}. \quad (3.12)$$

Estas energias constituem o espectro de energia para esse sistema, sendo esta última, a banda localizada e seu preenchimento caracteriza a *flat-band*.

Aqui adotaremos  $E + \mu \rightarrow E$ . Utilizando frações parciais, teremos

$$G_k^{\sigma AA} = \frac{(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,0})}{2\pi(E - E_{k\sigma,2+})(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,2-})} + \frac{(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,0})}{2\pi(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,2+})(E - E_{k\sigma,2-})}, \quad (3.13)$$

$$G_k^{\sigma AB} = \frac{\varepsilon_k}{2\pi(E - E_{k\sigma,2+})(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,2-})} + \frac{\varepsilon_k}{2\pi(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,2+})(E - E_{k\sigma,2-})}, \quad (3.14)$$

e

$$\begin{aligned} G_k^{\sigma BB} = G_k^{\sigma B'B'} &= \frac{(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,1+})(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,1-})}{2\pi(E - E_{k\sigma,0})(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,2+})(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,2-})} \\ &+ \frac{(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,1+})(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,1-})}{2\pi(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,0})(E - E_{k\sigma,2+})(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,2-})} + \frac{(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,1+})(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,1-})}{2\pi(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,0})(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,2+})(E - E_{k\sigma,2-})} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Dessa forma

$$\begin{aligned} J_k^{\sigma AA}(E)[-i(1 + e^{\beta E})] &= \lim_{\eta \rightarrow 0} [G_k^{\sigma AA}(E + i\eta) - G_k^{\sigma AA}(E - i\eta)] = \\ &= \frac{(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,0})}{2\pi(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,2-})} \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{(E + i\eta - E_{k\sigma,2+})} + \frac{1}{(E - i\eta - E_{k\sigma,2+})} \right] \\ &+ \frac{(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,0})}{2\pi(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,2+})} \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{(E + i\eta - E_{k\sigma,2-})} + \frac{1}{(E - i\eta - E_{k\sigma,2-})} \right], \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J_k^{\sigma AB}(E)[-i(1 + e^{\beta E})] &= \lim_{\eta \rightarrow 0} [G_k^{\sigma AB}(E + i\eta) - G_k^{\sigma AB}(E - i\eta)] = \\ &= \frac{\varepsilon_k}{2\pi(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,2-})} \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{(E + i\eta - E_{k\sigma,2+})} + \frac{1}{(E - i\eta - E_{k\sigma,2+})} \right] \\ &+ \frac{\varepsilon_k}{2\pi(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,2+})} \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{(E + i\eta - E_{k\sigma,2-})} + \frac{1}{(E - i\eta - E_{k\sigma,2-})} \right], \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
& J_k^{\sigma BB}(E)[-i(1 + e^{\beta E})] \\
&= \frac{(E_{\sigma,0} - E_{k\sigma,1+})(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,1-})}{2\pi(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,2+})(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,2-})} \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{(E + i\eta - E_{k\sigma,0})} + \frac{1}{(E - i\eta - E_{k\sigma,0})} \right] \\
&+ \frac{(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,1+})(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,1-})}{2\pi(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,0})(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,2-})} \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{(E + i\eta - E_{k\sigma,2+})} + \frac{1}{(E - i\eta - E_{k\sigma,2+})} \right] \\
&+ \frac{(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,1+})(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,1-})}{2\pi(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,0})(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,2+})} \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{(E + i\eta - E_{k\sigma,2-})} + \frac{1}{(E - i\eta - E_{k\sigma,2-})} \right].
\end{aligned}$$

Conhecendo a relação ,

$$\frac{1}{x + i\eta} - \frac{1}{x - i\eta} = -2\pi i \delta(x) ,$$

teremos

$$\begin{aligned}
& J_k^{\sigma AA}(E)[-i(1 + e^{\beta E})] = \\
& \frac{(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,0})}{2\pi(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,2-})} (-2\pi i \delta(E - E_{k\sigma,2+})) + \frac{(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,0})}{2\pi(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,2+})} (-2\pi i \delta(E - E_{k\sigma,2-})) ,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& J_k^{\sigma AB}(E)[-i(1 + e^{\beta E})] = \\
& \frac{\varepsilon_k}{2\pi(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,2-})} (-2\pi i \delta(E - E_{k\sigma,2+})) + \frac{\varepsilon_k}{2\pi(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,2+})} (-2\pi i \delta(E - E_{k\sigma,2-})) ,
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
J_k^{\sigma BB}(E)[-i(1 + e^{\beta E})] &= \frac{(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,1+})(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,1-})}{2\pi(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,2+})(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,2-})} (-2\pi i \delta(E - E_{k\sigma,0})) \\
&+ \frac{(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,1+})(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,1-})}{2\pi(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,0})(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,2-})} (-2\pi i \delta(E - E_{k\sigma,2+})) \\
&+ \frac{(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,1+})(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,1-})}{2\pi(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,0})(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,2+})} (-2\pi i \delta(E - E_{k\sigma,2-})) ,
\end{aligned}$$

Assim,

$$J_k^{\sigma AA}(E) = \frac{(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,0})}{(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,2-})} \frac{\delta(E - E_{k\sigma,2+})}{(1 + e^{\beta E})} + \frac{(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,0})}{(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,2+})} \frac{\delta(E - E_{k\sigma,2-})}{(1 + e^{\beta E})} , \quad (3.16)$$

$$J_k^{\sigma AB}(E) = \frac{\varepsilon_k}{2\pi(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,2-})} \frac{\delta(E - E_{k\sigma,2+})}{(1 + e^{\beta E})} + \frac{\varepsilon_k}{2\pi(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,2+})} \frac{\delta(E - E_{k\sigma,2-})}{(1 + e^{\beta E})} , \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned}
J_k^{\sigma BB}(E) = & \frac{(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,1+})(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,1-})}{(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,2+})(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,2-})} \frac{\delta(E - E_{k\sigma,0})}{(1 + e^{\beta E})} \\
& + \frac{(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,1+})(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,1-})}{(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,0})(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,2-})} \frac{\delta(E - E_{k\sigma,2+})}{(1 + e^{\beta E})} \\
& + \frac{(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,1+})(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,1-})}{(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,0})(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,2+})} \frac{\delta(E - E_{k\sigma,2-})}{(1 + e^{\beta E})} ,
\end{aligned}$$

Mas,

$$< c_{A,k\sigma}^\dagger, c_{A,k\sigma} > = \int_{-\infty}^{\infty} J_k^{\sigma AA}(E) dE ,$$

teremos que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta(E - E_{k\sigma,0})}{(1 + e^{\beta E})} dE = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta(E + \mu - E_{k\sigma,0})}{(1 + e^{\beta E})} dE = \frac{1}{(1 + e^{-\beta(\mu - E_{k\sigma,0})})} ,$$

em que

$$\beta = \frac{1}{k_b T} .$$

Para  $T \rightarrow 0K$ , temos

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\beta E}} ,$$

$$\begin{cases} f(E) \rightarrow 0, & \text{para } E > 0 \\ f(E) \rightarrow 1, & \text{para } E < 0 \end{cases}$$

assim,

$$f(E) \rightarrow \theta(-E) .$$

Escrevendo novamente,  $E \rightarrow E - \mu$ ,

$$\begin{aligned}
< c_{A,k\sigma}^\dagger, c_{A,k\sigma} > = & \frac{(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,0})}{(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,2-})} \Theta(\mu - E_{k\sigma,2+}) + \frac{(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,0})}{(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,2+})} \Theta(\mu - E_{k\sigma,2-}) \\
& (3.18)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
< c_{A,k\sigma}^\dagger, c_{B,k\sigma} > = & \frac{\varepsilon_k}{(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,2-})} [\Theta(\mu - E_{k\sigma,2+}) - \Theta(\mu - E_{k\sigma,2-})] \\
& (3.19)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
< c_{B,k\sigma}^\dagger, c_{B,k\sigma} > = & \frac{(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,1+})(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,1-})}{(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,2+})(E_{k\sigma,0} - E_{k\sigma,2-})} \Theta(\mu - E_{k\sigma,0})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,1+})(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,1-})}{(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,0})(E_{\sigma,2+} - E_{\sigma,2-})} \Theta(\mu - E_{k\sigma,2+}) \\
& + \frac{(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,1+})(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,1-})}{(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,0})(E_{k\sigma,2-} - E_{k\sigma,2+})} \Theta(\mu - E_{k\sigma,2-}) ,
\end{aligned} \tag{3.20}$$

Resolvendo as equações

$$(E_{k\sigma,2\pm} - E_{k\sigma,0}) = \frac{U(n_{A,-\sigma} - n_{B,-\sigma})}{2} \pm \sqrt{U^2 \left( \frac{n_{A,-\sigma} + n_{B,-\sigma}}{2} \right)^2 - \alpha \varepsilon_k^2} ,$$

$$(E_{k\sigma,2+} - E_{k\sigma,2-}) = 2 \sqrt{U^2 \left( \frac{n_{A,-\sigma} + n_{B,-\sigma}}{2} \right)^2 - \alpha \varepsilon_k^2} .$$

Chamaremos

$$\Delta_{k\sigma\alpha} = U^2 \left( \frac{n_{A,-\sigma} + n_{B,-\sigma}}{2} \right)^2 - \alpha \varepsilon_k^2 .$$

Assim,

$$\begin{aligned}
\langle c_{A,k\sigma}^\dagger c_{A,k\sigma} \rangle = & \frac{\frac{U(n_{A,-\sigma} - n_{B,-\sigma})}{2} + \sqrt{\Delta_{\sigma,2}}}{2\sqrt{\Delta_{k\sigma,2}}} \Theta(\mu - E_{k\sigma,2+}) + \frac{\frac{U(n_{A,-\sigma} - n_{B,-\sigma})}{2} - \sqrt{\Delta_{\sigma,2}}}{-2\sqrt{\Delta_{k\sigma,2}}} \Theta(\mu - E_{k\sigma,2-}) ,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
n_{A,k\sigma} = \langle c_{A,k\sigma}^\dagger c_{A,k\sigma} \rangle = & \left[ \frac{U(n_{A,-\sigma} - n_{B,-\sigma})}{4\sqrt{\Delta_{k\sigma,2}}} + \frac{1}{2} \right] \Theta(\mu - E_{k\sigma,2+}) \\
& + \left[ \frac{U(n_{B,-\sigma} - n_{A,-\sigma})}{4\sqrt{\Delta_{k\sigma,2}}} + \frac{1}{2} \right] \Theta(\mu - E_{k\sigma,2-}) .
\end{aligned} \tag{3.21}$$

Seguindo

$$\langle c_{A,k\sigma}^\dagger c_{B,k\sigma} \rangle = \frac{\varepsilon_k}{2\sqrt{\Delta_{k\sigma,2}}} [\Theta(\mu - E_{k\sigma,2+}) - \Theta(\mu - E_{k\sigma,2-})] , \tag{3.22}$$

$$\begin{aligned}
n_{B,k\sigma} = \langle c_{B,k\sigma}^\dagger c_{B,k\sigma} \rangle = & \left[ \frac{U(n_{B,-\sigma} - n_{A,-\sigma})}{8\sqrt{\Delta_{k\sigma,2}}} + \frac{1}{4} \right] \Theta(\mu - E_{k\sigma,2+}) \\
& + \left[ \frac{U(n_{A,-\sigma} - n_{B,-\sigma})}{8\sqrt{\Delta_{k\sigma,2}}} + \frac{1}{4} \right] \Theta(\mu - E_{k\sigma,2-}) + \frac{1}{2} \Theta(\mu - E_{k\sigma,0}) .
\end{aligned} \tag{3.23}$$

Assim,

$$n_{k\sigma} = \frac{n_{A,k\sigma} + 2n_{B,k\sigma}}{3} = \frac{\Theta(\mu - E_{k\sigma,2+}) + \Theta(\mu - E_{k\sigma,2-}) + \Theta(\mu - E_{k\sigma,0})}{3} , \tag{3.24}$$



seria o número médio de partículas por sítio com spin  $\sigma$ . onde

$$k = 1, \dots, N/3$$

$$n_{B,\sigma} = \frac{3}{N} \sum_k n_{B,k\sigma} = \frac{1}{N_A} \sum_k n_{B,k\sigma} .$$

O valor do spin por célula pode ser encontrado através da equação

$$s = \frac{(n_{A,\sigma} - n_{A,-\sigma}) + 2(n_{B,\sigma} - n_{B,-\sigma})}{2} . \quad (3.25)$$

A energia média pode ser obtida a partir da Hamiltoniano como segue

$$\begin{aligned} E = \langle \hat{H} \rangle = & \sum_{k\sigma} \varepsilon_k [\langle \hat{c}_{A,k\sigma}^\dagger \hat{c}_{B,k\sigma} \rangle + \langle \hat{c}_{A,k\sigma}^\dagger \hat{c}_{B',k\sigma} \rangle + \langle \hat{c}_{B,k\sigma}^\dagger \hat{c}_{A,k\sigma} \rangle + \langle \hat{c}_{B',k\sigma}^\dagger \hat{c}_{A,k\sigma} \rangle] \\ & + U [\langle \hat{n}_{A,k\sigma} \rangle n_{A,-\sigma} + \langle \hat{n}_{B,k\sigma} \rangle n_{B,-\sigma} + \langle \hat{n}_{B',k\sigma} \rangle n_{B',-\sigma}] \\ & - \mu (\langle \hat{n}_{A,k\sigma} \rangle + \langle \hat{n}_{B,k\sigma} \rangle + \langle \hat{n}_{B',k\sigma} \rangle) . \end{aligned}$$

Como  $G_k^{\sigma AB} = G_k^{\sigma AB'} = G_k^{\sigma BA} = G_k^{\sigma B'A}$ ,  $n_{B,\sigma} = n_{B',\sigma}$  e  $\langle \hat{n}_{X,k\sigma} \rangle = n_{X,\sigma}$ ,

$$\begin{aligned} E = \langle \hat{H} \rangle = & \sum_{k\sigma} 4\varepsilon_k [\langle \hat{c}_{A,k\sigma}^\dagger \hat{c}_{B,k\sigma} \rangle] + U [n_{A,k\sigma} n_{A,-\sigma} + 2n_{B,k\sigma} n_{B,-\sigma}] \\ & - \mu (n_{A,k\sigma} + 2n_{B,k\sigma}) . \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E = \langle \hat{H} \rangle = & \sum_{k\sigma} \left[ \frac{2\varepsilon_k^2}{\sqrt{\Delta_{k\sigma,2}}} [\Theta(\mu - E_{k\sigma,2+}) - \Theta(\mu - E_{k\sigma,2-})] + U [n_{A,k\sigma} n_{A,-\sigma} + 2n_{B,k\sigma} n_{B,-\sigma}] \right] \\ & - \mu (n_{A,k\sigma} + 2n_{B,k\sigma}) . \end{aligned}$$

Resultando em

$$\begin{aligned} E = & \sum_{k\sigma} [E_{k\sigma,2+} \Theta(\mu - E_{k\sigma,2+}) + E_{k\sigma,2-} \Theta(\mu - E_{k\sigma,2-}) + E_{k\sigma,0} \Theta(\mu - E_{k\sigma,0})] \\ & - N_A \mu (n_{A,\uparrow} + 2n_{B,\uparrow} + n_{A,\downarrow} + 2n_{B,\downarrow}) . \end{aligned}$$

Adicionando o termo negligenciado nos cálculos visto na equação (3.3),

$$\begin{aligned} E = & \sum_{k\sigma} [E_{k\sigma,2+} \Theta(\mu - E_{k\sigma,2+}) + E_{k\sigma,2-} \Theta(\mu - E_{k\sigma,2-}) + E_{k\sigma,0} \Theta(\mu - E_{k\sigma,0})] \\ & - U (n_{A,\uparrow} n_{A,\downarrow} + 2n_{B,\uparrow} n_{B,\downarrow}) - \mu N , \end{aligned}$$

este último termo agora negligenciado, teremos

$$E = \sum_{k\sigma} [E_{k\sigma,2+}\Theta(\mu - E_{k\sigma,2+}) + E_{k\sigma,2-}\Theta(\mu - E_{k\sigma,2-}) + E_{k\sigma,0}\Theta(\mu - E_{k\sigma,0})] - U(n_{A,\uparrow}n_{A,\downarrow} + 2n_{B,\uparrow}n_{B,\downarrow}), \quad (3.26)$$

Com essas propriedades, podemos descrever as fases magnéticas e suas transições de acordo com o número de partículas por sítio e pela interação intra-atômica. Iremos analisar o sistema observando a menor energia por célula unitária e pelo spin por célula unitária. Este último nos permitirá descrever em qual fase magnética o sistema situa.

A fase paramagnética será gerada quando o spin por célula unitária,  $s$ , for nulo para o sistema e para cada sub-rede. Caso  $s$  for nulo para o sistema mas forem diferentes de zero e possuírem sentido invertido para cada sub-rede, teremos FI. A fase FS ocorrerá quando  $s$  for igual ao número médio de partículas por sítio dividido por 2. E será FE quando  $s$  de cada sub-rede possuir o mesmo sentido mas nem todas as partículas possuírem o mesmo alinhamento do spin.

No capítulo seguinte será exibido o comportamento destas fases magnéticas da cadeia  $AB_2$ .

## 4 Propriedades da cadeia $AB_2$

Mediante a obtenção das propriedades necessárias para a caracterização magnética da cadeia  $AB_2$ , dedicaremos-nos ao estudo destas propriedades. Nosso enfoque será o estudo das fases magnéticas e de suas transições de acordo com a aplicação da interação intra-atômica, exibindo o espectro de energia nessas fases. Com estes resultados, pode-se então confeccionar o diagrama de fases magnéticas de acordo com o incremento do número de partículas por sítio,  $n$ , e com a interação intra-atômica,  $U$ .

### 4.1 Diagrama de fases magnéticas

Analizamos as características magnéticas da cadeia  $AB_2$  para um conjunto de valores de  $U$  e  $n$ . Adotamos, por simplicidade, as unidades da energia média por sítio, potencial químico e interação em termos de do termo de *hopping*  $t$ , e consideramos  $t=1$ . Nesta cadeia, ferromagnetismo saturado (FS), ferromagnetismo não saturado (FE), ferrimagnetismo (FI) e paramagnetismo (PA) são encontrados nessa análise, no estado fundamental, e identificamos suas transições de fase com o incremento do número de partículas por sítio.

#### 4.1.1 Limite do elétron livre

Inicialmente analizaremos o limite *tight-binding* ( $U \rightarrow 0$ ) ou limite não interagente, onde estudamos o caso  $U=0.0001t$ .

Analizando a figura 2 que trata-se dos gráficos de spin por célula,  $s$ , energia média por célula,  $\varepsilon$ , e potencial químico,  $\mu$ , pelo número médio de partículas por sítio,  $n$ , podemos ver duas fases características, a fase PA constituindo a região para valores de número médio de partículas por sítio,  $n$  até  $2/3$  em que ocorre a transformação de fase para FI. Destaca-se a fase PA que possui os números de partículas por sítio de cada sub-rede na forma  $n_{A(B)\sigma} = n_{A(B)-\sigma}$  o que torna o  $s$  nulo. A fase FI é caracterizada por  $n_{A\sigma} = n_{A-\sigma}$  e  $n_{B\sigma} = n_{B-\sigma} + f/2$  onde  $f$  é a fração da banda  $E_{k\sigma,0}$  ocupada que caracteriza a *flat-band*, observado pela figura 3 na qual temos a estrutura de bandas para o potencial  $U \rightarrow 0$ .

Ainda verificando a figura 3, podemos notar a existência da fase PA devido ao preenchimento de duas bandas quase idênticas  $E_{k\sigma,2-}$  e  $E_{k-\sigma,2-}$ . Não haveria fase FI em  $U = 0$  devido às bandas localizadas,  $E_{k\sigma,0}$  e  $E_{k-\sigma,0}$ , também serem idênticas, mas em  $U \rightarrow 0$  há uma pequena separação entre as bandas o que levaria ao preenchimento de apenas uma delas, a *flat-band*.

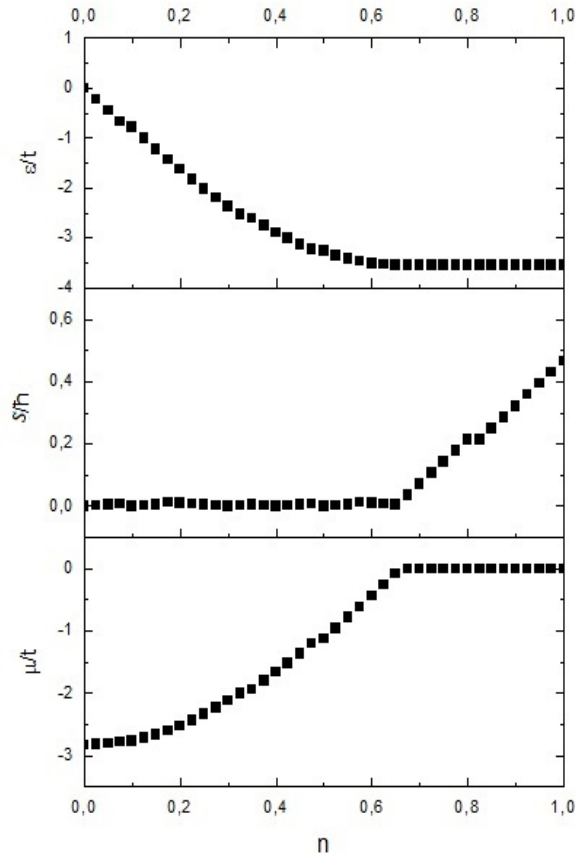


Figura 2 – Gráfico de  $U \rightarrow 0$  da energia média por célula unitária  $\varepsilon$  (superior), spin total por célula unitária  $s$  (centro), potencial químico  $\mu$  (inferior), pelo número de partículas por sítio  $n$ , limite *tight-binding*.

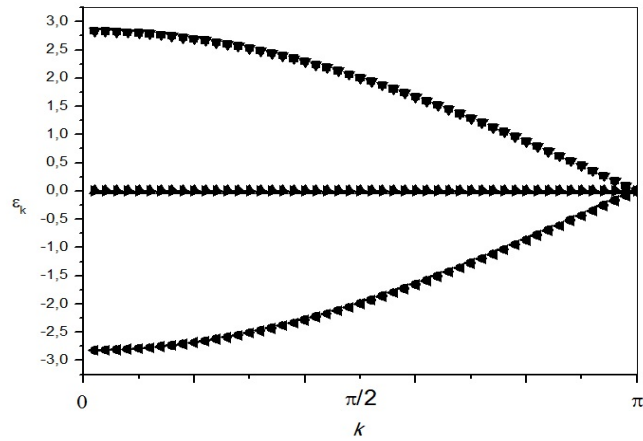


Figura 3 – Espectro de energia para  $U \rightarrow 0$  e  $n = 0, 1$ .

#### 4.1.2 $U = 2t$

Com o incremento do potencial  $U$ , observamos o surgimento da fase FS para valores pequenos de  $n$ . O surgimento e desenvolvimento da fase FS ocorre naturalmente com o aumento do potencial  $U$  que dificulta a ocupação de elétrons de spins opostos no mesmo sítio.

Analisando a figura 4, já verifica-se a presença da fase FS para  $n < 0,075$ , após tem-se transição para a fase PA que se mantém até  $n = 2/3$  onde há a predominância da fase FI, e em valores de  $n > 0,925$  pode-se verificar a redução do spin por célula nesta mesma fase.

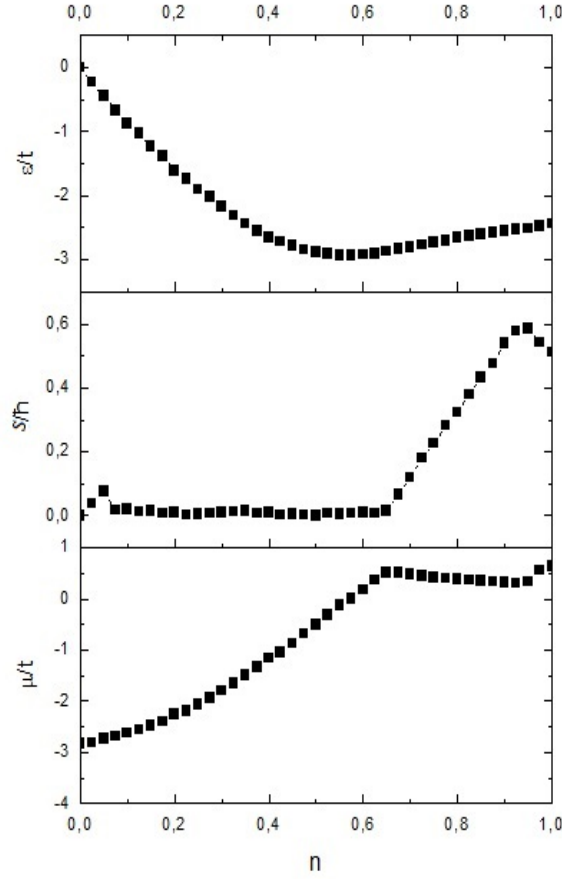


Figura 4 – Gráfico de  $U = 2t$  da energia média por célula unitária  $\varepsilon$  (superior), spin total por célula unitária  $s$  (centro), potencial químico  $\mu$  (inferior), pelo número de partículas por sítio  $n$ .

Observa-se, a partir da figura 5, a existência da fase FS devido ao distanciamento das bandas  $E_{k\sigma,2-}$  e  $E_{k-\sigma,2-}$ . A banda de energia revela a presença da fase FI pelo preenchimento da banda  $E_{k\sigma,0}$  com o acréscimo de 0,5 no  $n_{B\sigma}$  e da redução de 0,25 no  $n_{A\sigma}$ . O preenchimento da banda  $E_{k\sigma,0}$  não caracteriza uma *flat-band* devido a mesma se reduzir com a redução de  $n_{B-\sigma}$  em 0,09. A redução do spin por célula verificado na figura 4 ocorre simultaneamente com o surgimento do *gap* entre  $E_{k\sigma,+}$  e  $E_{k-\sigma,2-}$ .

#### 4.1.3 $U = 5t$

Continuando o incremento de  $U$ , observa-se o aumento da fase FS na região de  $n < 1/3$ . Nos valores de  $1/3 < n < 2/3$  em que se mantinha a fase PA, ocorre o surgimento da fase FS na região de  $n \approx 2/3$ .

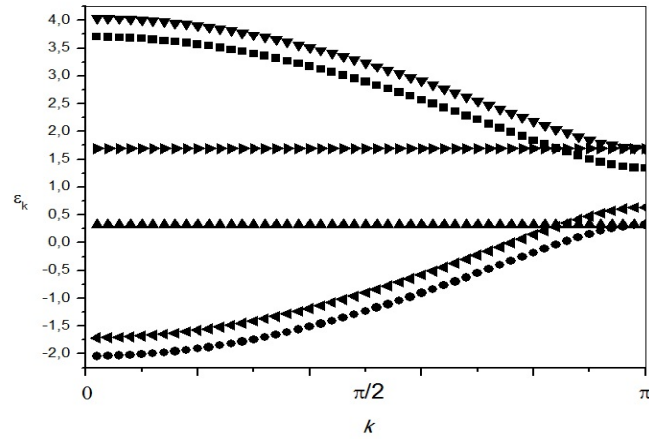


Figura 5 – Espectro de energia para  $U = 2t$  e  $n = 1$ .

Analisando a figura 6 verifica-se a expansão da fase FS na região de  $n < 1/3$  sobre a fase PA que se mantém até  $n = 0,65$  na qual surge novamente a fase FS que se estende até a região de  $n > 2/3$ , dá lugar à fase FE e, logo em seguida, à fase FI. O aparecimento da fase FS se deve ao preenchimento da *flat-band*.

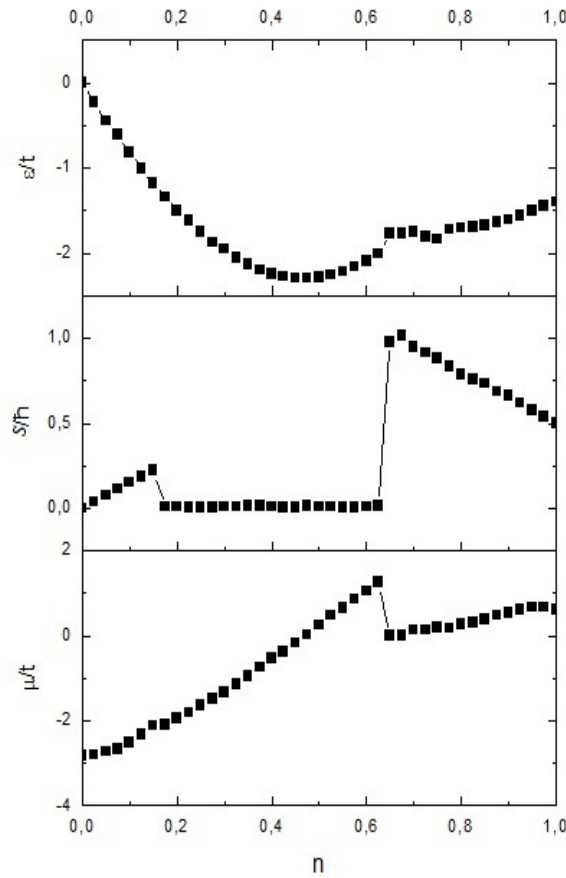


Figura 6 – Gráfico de  $U = 5t$  da energia média por célula unitária  $\varepsilon$  (superior), spin total por célula unitária  $s$  (centro), potencial químico  $\mu$  (inferior), pelo número de partículas por sítio  $n$ .

Através da figura 7, verifica-se que a aparição da fase FS e, após, a fase FE se

deve ao preenchimento das bandas  $E_{k\sigma,2-}$  e  $E_{k\sigma,0}$  e o preenchimento gradativo da banda  $E_{k-\sigma,2-}$  que ocorre com a redução de seu valor. Quando o preenchimento da banda  $E_{k-\sigma,2-}$  supera o preenchimento da banda  $E_{k\sigma,0}$  surge a fase FI.

Para  $1/3 < n < 2/3$ , a fase PA reduz devido ao surgimento da *flat-band* - fase FS. A fase FS se mantém enquanto a banda completa para spin  $-\sigma$  mantiver aumentando seu valor energético e as bandas energéticas de spin  $\sigma$  se mantiverem constantes.

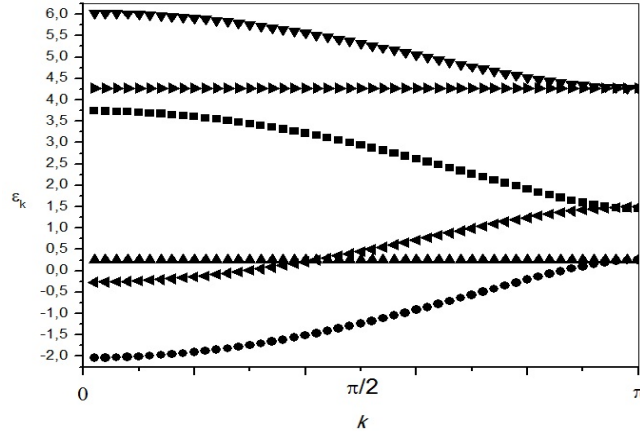


Figura 7 – Espectro de energia para  $U = 5t$  e  $n = 0,8$ .

#### 4.1.4 $U = 9t$

Para valores elevados do potencial,  $U > t$ , observa-se a expansão da fase FS sobre as fases PA e FI. O fim da fase PA na região de  $n < 2/3$  ocorre em  $U \approx 8,8t$ .

Com a figura 8 onde temos o gráfico de  $s$ ,  $\varepsilon$  e  $\mu$  por  $n$ , para potencial  $U = 9t$ , pode-se verificar a extinção da fase PA no diagrama. A fase FS predomina em todos os valores de  $n < 0,863$ , após isso existe a fase FI.

Analisando a figura 9 verifica-se que a partir de  $n = 0,725$  temos a presença de um gap nas bandas de energia, ou seja, ainda na fase FS se inicia o *gap*.

Nas fases FS, o número de partículas por sítios por sub-rede tem a estrutura:  $n_{A-\sigma} = n_{B-\sigma} = 0$  e  $n_{A\sigma} \approx 2.n_{B\sigma} \approx 1,5.n$ , para  $n < 1/3$ . Para  $1/3 < n < 2/3$  onde tem-se a *flat-band*:  $n_{A-\sigma} = n_{B-\sigma} = 0$ ,  $n_{A\sigma} = 0,5$  e  $n_{B\sigma} = 0,25 + f/2$ . Já para  $n > 2/3$ :  $n_{A-\sigma} = n_{B-\sigma} = 0$ ,  $n_{A\sigma} = (3n - 1)/2$  e  $n_{B\sigma} = (3n + 1)/4$ .

#### 4.1.5 $U=1000t$

O aumento do potencial para valores muito maiores que o termo de *hopping*,  $t$ , gera a expansão da fase FS sobre todos os valores de  $n$ . A fase FI se reduz mas não desaparece em concordância com o Teorema de Lieb (9). Além da expansão da fase FS e consequente

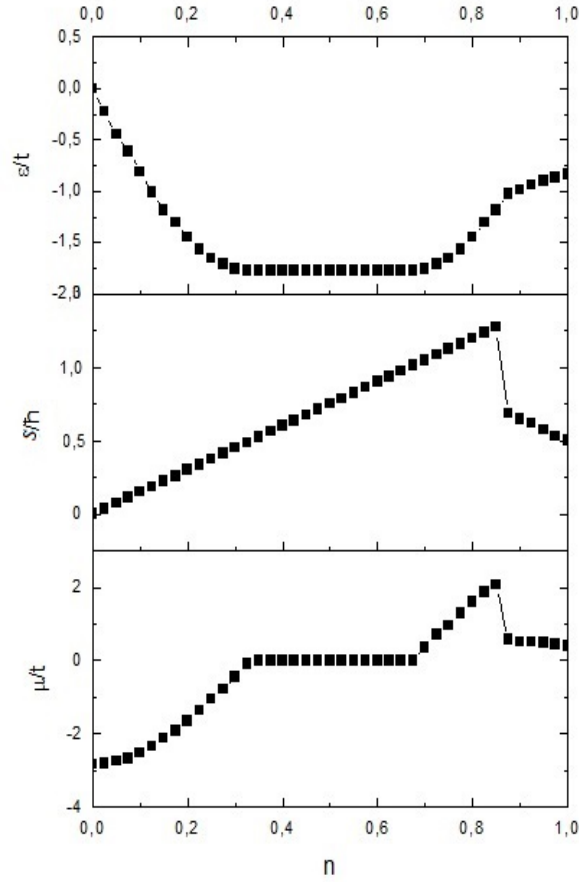


Figura 8 – Gráfico de  $U = 9t$  da energia média por célula unitária  $\varepsilon$  (superior), spin total por célula unitária  $s$  (centro), potencial químico  $\mu$  (inferior), pelo número de partículas por sítio  $n$ .

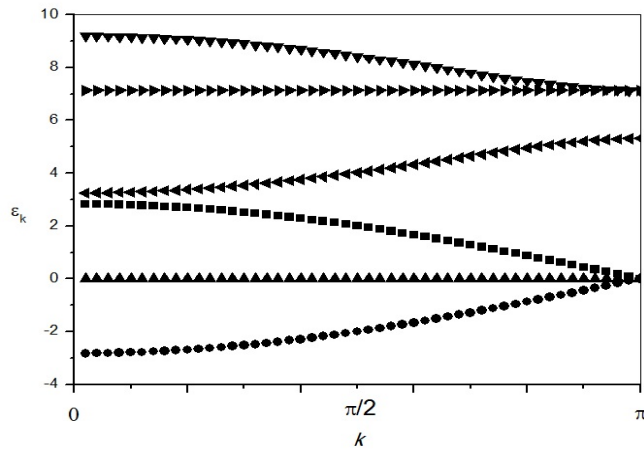


Figura 9 – Espectro de energia para  $U = 9t$  e  $n = 0,725$ .

aumento da *flat-band* na região de  $1/3 < n < 2/3$ , ocorre também a expansão do *gap* que ocorre devido a separação das bandas  $E_{k-\sigma,2-}$  e  $E_{k\sigma,2+}$ .

Em concordância com (10) temos a figura 10 a qual apresenta o gráfico do potencial  $U = 1000t$  ( $U \gg t$ ). A figura mostra o domínio da fase FS em todas os valores de  $n$  exceto no *half-filled* que se apresenta com a fase FI. Para  $U = 1000t$  temos o *gap* em todos os



números de partículas por sítio.

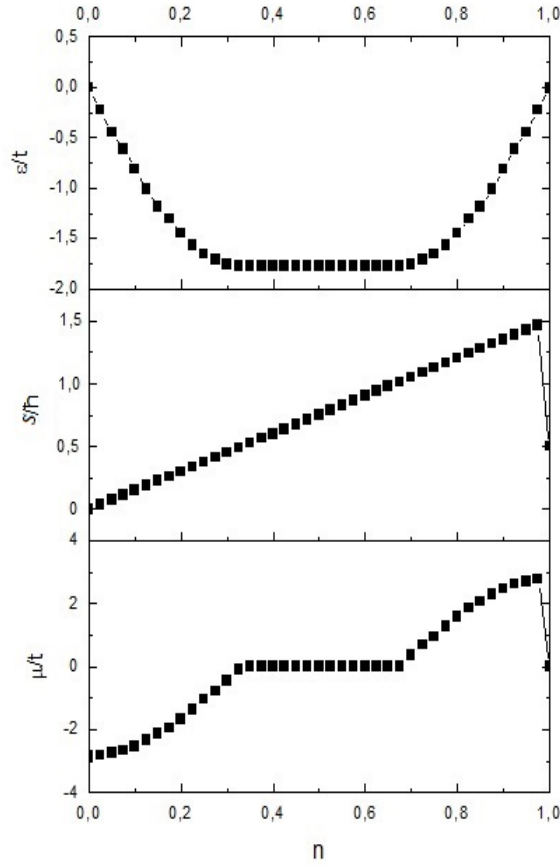


Figura 10 – Gráfico de  $U = 1000t$  da energia média por célula unitária  $\varepsilon$  (superior), spin total por célula unitária  $s$  (centro), potencial químico  $\mu$  (inferior), pelo número de partículas por sítio  $n$ .

Recolhendo informações desses e de outros valores de  $U$  podemos confeccionar assim o diagrama de fases magnéticas que é exibido na figura 11 que mostra o gráfico da interação intra-atômica  $U$  pelo número de partículas por sítio,  $n$ , onde estão presentes as fases magnéticas e suas transições. São observados fenômenos já mencionados nas seções anteriores. Em baixos valores de  $U$ , temos o domínio da fase PA seguido da fase FI. Com o incremento de  $U$ , observa-se transições de fase entre PA e FS. Ainda incrementando  $U$ , observamos o fim da fase PA e a redução de fase FI. A fase FI não desaparece até mesmo para altos valores da interação intra-atômica em que permanece no *half-filled*, como predito por Lieb.

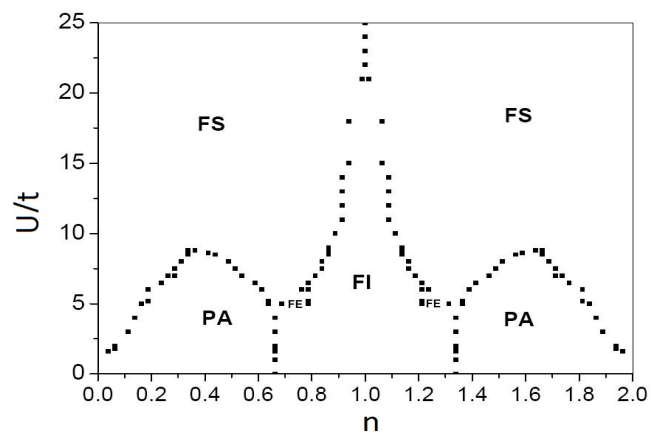


Figura 11 – Diagrama de fases magnéticas: Gráfico do potencial  $U$  pelo número médio de partículas por sítio,  $n$

## 5 Generalização do sistema

Obteremos neste capítulo a generalização do sistema  $AB$ , das funções de Green utilizadas para obtenção dos números de partículas por sítio de cada sub-rede, do número de partículas por sítio de cada sub-rede. No capítulo seguinte obteremos os diagramas de fases das cadeias além da mais simples, discutindo suas características e observando o diagram de fases para  $A_X B_{X+1}$ , com  $X$  muito grande.

### 5.1 Generalização do sistema

Para nossa generalização, o modelo e os teoremas base têm o mesmo sistema. A interação inter-atômica permanece negligenciada e a interação intra-atômica,  $U$ , é independente do sítio ou do átomo. Permanecemos com a cadeia bipartida tal que  $\Lambda = A \cup B$  e  $A \cap B = \emptyset$ . O sistema tratará de cadeias conforme a figura 12.

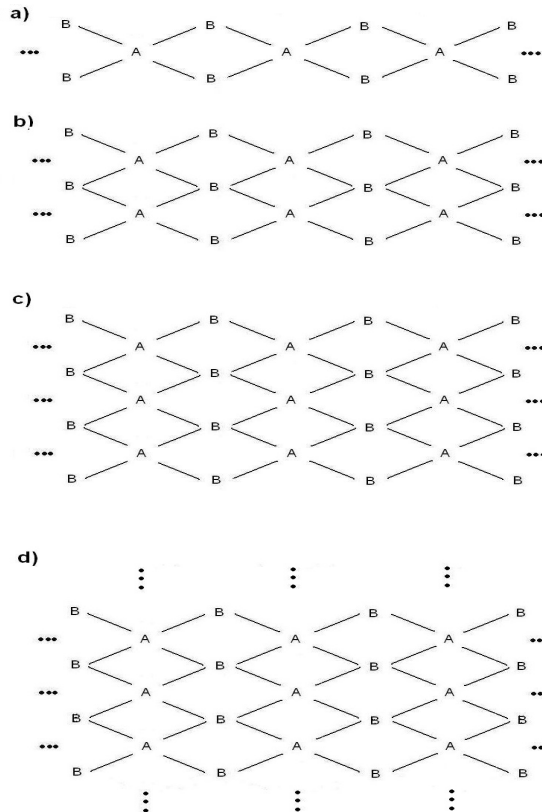


Figura 12 – Cadeia bipartida generalizada. a)  $AB_2$ ; b)  $A_2B_3$ ; c)  $A_3B_4$ ; d)  $A_X B_{X+1}$ .

A fim de seguir para a generalização, substituiremos os índices  $A$  e  $B$  por índices numéricos. Assim, os índices pares serão considerados índices de  $A$ , e os ímpares, índices de  $B$ . Teremos então os Hamiltonianos para cada sistema.

Para o sistema  $AB_2$ , temos

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -t \sum_{i,j,\sigma} (\hat{c}_{iA\sigma}^\dagger \hat{c}_{jB\sigma} + \hat{c}_{iA\sigma}^\dagger \hat{c}_{jB'\sigma} + h.c.) + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} (\hat{n}_{iA\sigma} \hat{n}_{iA-\sigma} + \hat{n}_{iB\sigma} \hat{n}_{iB-\sigma} + \hat{n}_{iB'\sigma} \hat{n}_{iB'-\sigma}) \\ & - \mu \sum_{i,\sigma} (\hat{n}_{iA\sigma} + \hat{n}_{iB\sigma} + \hat{n}_{iB'\sigma}) . \end{aligned} \quad (5.1)$$

Com índices numéricos, temos

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -t \sum_{i,j,\sigma} (\hat{c}_{i2\sigma}^\dagger \hat{c}_{j1\sigma} + \hat{c}_{i2\sigma}^\dagger \hat{c}_{j3\sigma} + h.c.) + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} (\hat{n}_{i2\sigma} \hat{n}_{i2-\sigma} + \hat{n}_{i1\sigma} \hat{n}_{i1-\sigma} + \hat{n}_{i3\sigma} \hat{n}_{i3-\sigma}) \\ & - \mu \sum_{i,\sigma} (\hat{n}_{i2\sigma} + \hat{n}_{i1\sigma} + \hat{n}_{i3\sigma}) , \end{aligned} \quad (5.2)$$

Na aproximação de Hartree-Fock, no espaço-k

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{k,\sigma} \left\{ \varepsilon_k (\hat{c}_{k2\sigma}^\dagger \hat{c}_{k1\sigma} + \hat{c}_{k2\sigma}^\dagger \hat{c}_{k3\sigma} + h.c.) + U (\hat{n}_{k2\sigma} \hat{n}_{k2-\sigma} + \hat{n}_{k1\sigma} \hat{n}_{k1-\sigma} + \hat{n}_{k3\sigma} \hat{n}_{k3-\sigma}) \right. \\ & \left. - \mu (\hat{n}_{k2\sigma} + \hat{n}_{k1\sigma} + \hat{n}_{k3\sigma}) \right\} - U (n_{1\sigma} n_{1-\sigma} + n_{2\sigma} n_{2-\sigma} + n_{3\sigma} n_{3-\sigma}) . \end{aligned} \quad (5.3)$$

Para o sistema  $A_2B_3$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{k,\sigma} \left\{ \varepsilon_k (\hat{c}_{k2\sigma}^\dagger \hat{c}_{k1\sigma} + \hat{c}_{k2\sigma}^\dagger \hat{c}_{k3\sigma} + \hat{c}_{k4\sigma}^\dagger \hat{c}_{k3\sigma} + \hat{c}_{k4\sigma}^\dagger \hat{c}_{k5\sigma} + h.c.) \right. \\ & + U (\hat{n}_{k1\sigma} \hat{n}_{k1-\sigma} + \hat{n}_{k2\sigma} \hat{n}_{k2-\sigma} + \hat{n}_{k3\sigma} \hat{n}_{k3-\sigma} + \hat{n}_{k4\sigma} \hat{n}_{k4-\sigma} + \hat{n}_{k5\sigma} \hat{n}_{k5-\sigma}) \\ & \left. - \mu (\hat{n}_{k1\sigma} + \hat{n}_{k2\sigma} + \hat{n}_{k3\sigma} + \hat{n}_{k4\sigma} + \hat{n}_{k5\sigma}) \right\} - U \sum_{i=1}^{2X+1=5} (n_{i\sigma} n_{i-\sigma}) . \end{aligned} \quad (5.4)$$

Definindo

$$\alpha_{i\sigma} = (U n_{i-\sigma} - \mu) . \quad (5.5)$$

Temos

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{k,\sigma} \left\{ \varepsilon_k (\hat{c}_{k2\sigma}^\dagger \hat{c}_{k1\sigma} + \hat{c}_{k2\sigma}^\dagger \hat{c}_{k3\sigma} + \hat{c}_{k4\sigma}^\dagger \hat{c}_{k3\sigma} + \hat{c}_{k4\sigma}^\dagger \hat{c}_{k5\sigma} + h.c.) \right. \\ & \left. + (\alpha_{1\sigma} \hat{n}_{k1\sigma} + \alpha_{2\sigma} \hat{n}_{k2\sigma} + \alpha_{3\sigma} \hat{n}_{k3\sigma} + \alpha_{4\sigma} \hat{n}_{k4\sigma} + \alpha_{5\sigma} \hat{n}_{k5\sigma}) \right\} - U \sum_{i=1}^{2X+1=5} (n_{i\sigma} n_{i-\sigma}) , \end{aligned} \quad (5.6)$$

lembrando que  $U \sum_i (n_{i\sigma} n_{i-\sigma})$  é constante e, por enquanto, a negligenciaremos.

Para o sistema  $A_2B_3$

$$\hat{H} = \sum_{k,\sigma} \left\{ \varepsilon_k (\hat{c}_{k2\sigma}^\dagger \hat{c}_{k1\sigma} + \hat{c}_{k2\sigma}^\dagger \hat{c}_{k3\sigma} + \hat{c}_{k4\sigma}^\dagger \hat{c}_{k3\sigma} + \hat{c}_{k4\sigma}^\dagger \hat{c}_{k5\sigma} + \hat{c}_{k6\sigma}^\dagger \hat{c}_{k5\sigma} + \hat{c}_{k6\sigma}^\dagger \hat{c}_{k7\sigma} + h.c.) \right.$$

$$+ (\alpha_{1\sigma}\hat{n}_{k1\sigma} + \alpha_{2\sigma}\hat{n}_{k2\sigma} + \alpha_{3\sigma}\hat{n}_{k3\sigma} + \alpha_{4\sigma}\hat{n}_{k4\sigma} + \alpha_{5\sigma}\hat{n}_{k5\sigma} + \alpha_{6\sigma}\hat{n}_{k6\sigma} + \alpha_{7\sigma}\hat{n}_{k7\sigma}) \Big\} . \quad (5.7)$$

Claramente já podemos indicar a generalização para o sistema  $A_X B_{X+1}$

$$\hat{H} = \sum_{k,\sigma} \left\{ \varepsilon_k \sum_{n=1}^X (\hat{c}_{k(2n)\sigma}^\dagger \hat{c}_{k(2n-1)\sigma} + \hat{c}_{k(2n)\sigma}^\dagger \hat{c}_{k(2n+1)\sigma} + h.c.) + \sum_{i=1}^{2X+1} (\alpha_{i\sigma} \hat{n}_{k(i)\sigma}) \right\} . \quad (5.8)$$

## 5.2 Generalização das funções de green

Novamente utilizando as equações

$$G_{kk'}^{\sigma xy}(E) \equiv \ll \hat{c}_{kx\sigma}, \hat{c}_{k'y\sigma}^\dagger \gg_E ,$$

e

$$EG_{kk'}^{\sigma xy}(E) = \frac{1}{2\pi} \langle \{ \hat{c}_{kx\sigma}, \hat{c}_{k'y\sigma}^\dagger \} \rangle + \langle \langle [\hat{c}_{kx\sigma}, \hat{H}]; \hat{c}_{k'y\sigma}^\dagger \rangle \rangle_E ,$$

conforme visto no capítulo 3.

A relação de comutação,  $[\hat{c}_{kx\sigma}, \hat{H}]$ , para o hamiltoniano generalizado será

$$[\hat{c}_{kx\sigma}, \hat{H}] = \varepsilon_k \{ \delta_{x,1} \hat{c}_{k2\sigma} + \delta_{x,(2X+1)} \hat{c}_{k(2X)\sigma} + \sum_{n=1}^{2X} \delta_{x,(2n)} [\hat{c}_{k(2n-1)\sigma} + \hat{c}_{k(2n+1)\sigma}] \} + \sum_{i=1}^{2X+1} \delta_{x,i} \alpha_{i\sigma} \hat{c}_{k(i)\sigma} \quad (5.9)$$

Assim a eq. 5.2 terá a forma

$$\begin{aligned} EG_{kk'}^{\sigma xy}(E) &= \frac{\delta_{k,k'} \delta_{x,y}}{2\pi} + \varepsilon_k \{ \delta_{x,1} G_{kk'}^{(2)y}(E) + \delta_{x,(2X+1)} G_{kk'}^{\sigma(2X)y}(E) \\ &+ \sum_{n=1}^{2X} \delta_{x,(2n)} [G_{kk'}^{\sigma(2n-1)y}(E) + G_{kk'}^{\sigma(2n+1)y}(E)] \} + \sum_{i=1}^{2X+1} \delta_{x,i} \alpha_{i\sigma} G_{kk'}^{\sigma(i)y}(E) , \end{aligned} \quad (5.10)$$

O sistema das funções de Green relacionam a função de Green do sítio  $i$  em relação aos sítios  $i+1$  e  $i-1$ . Assim, o sistema das funções de Green para a cadeia  $AB_2$ , para  $k=k'$  e ocultando o índice  $\sigma$  de  $G^{\sigma xy}$ , é

$$\begin{aligned} (E - \alpha_{1\sigma}) G_k^{1y}(E) &= \frac{\delta_{1,y}}{2\pi} + \varepsilon_k G_k^{2y}(E) \\ (E - \alpha_{2\sigma}) G_k^{2y}(E) &= \frac{\delta_{2,y}}{2\pi} + \varepsilon_k [G_k^{1y}(E) + G_k^{3y}(E)] \\ (E - \alpha_{3\sigma}) G_k^{3y}(E) &= \frac{\delta_{3,y}}{2\pi} + \varepsilon_k G_k^{2y}(E) \end{aligned} \quad (5.11)$$

Para a cadeia  $A_2B_3$

$$\begin{aligned}
(E - \alpha_{1\sigma})G_k^{1y}(E) &= \frac{\delta_{1,y}}{2\pi} + \varepsilon_k G_k^{2y}(E) \\
(E - \alpha_{2\sigma})G_k^{2y}(E) &= \frac{\delta_{2,y}}{2\pi} + \varepsilon_k [G_k^{1y}(E) + G_k^{3y}(E)] \\
(E - \alpha_{3\sigma})G_k^{3y}(E) &= \frac{\delta_{3,y}}{2\pi} + \varepsilon_k [G_k^{2y}(E) + G_k^{4y}(E)] \\
(E - \alpha_{4\sigma})G_k^{4y}(E) &= \frac{\delta_{4,y}}{2\pi} + \varepsilon_k [G_k^{3y}(E) + G_k^{5y}(E)] \\
(E - \alpha_{5\sigma})G_k^{5y}(E) &= \frac{\delta_{5,y}}{2\pi} + \varepsilon_k G_k^{4y}(E)
\end{aligned} \tag{5.12}$$

Podemos então generalizar o sistema para  $A_X B_{X+1}$

$$\begin{aligned}
(E - \alpha_{1\sigma})G_k^{1y}(E) &= \frac{\delta_{1,y}}{2\pi} + \varepsilon_k G_k^{2y}(E) \\
(E - \alpha_{i\sigma})G_k^{iy}(E) &= \frac{\delta_{i,y}}{2\pi} + \varepsilon_k [G_k^{(i-1)y}(E) + G_k^{(i+1)y}(E)] , \\
(E - \alpha_{(2X+1)\sigma})G_k^{(2X+1)y}(E) &= \frac{\delta_{(2X+1),y}}{2\pi} + \varepsilon_k G_k^{(2X)y}(E) ,
\end{aligned} \tag{5.13}$$

para  $i = 2, 3, 4, \dots, 2X$ .

Definindo agora as funções de Green para o sistema  $AB_2$

$$\begin{aligned}
G_k^{1y}(E) &= (E - \alpha_{1\sigma})^{-1} \left[ \frac{\delta_{1,y}}{2\pi} + \varepsilon_k G_k^{2y}(E) \right] \\
G_k^{2y}(E) &= (E - \alpha_{(2,1)\sigma})^{-1} \left[ \frac{\delta_{(2,1),y}}{2\pi} + \varepsilon_k G_k^{3y}(E) \right] \\
G_k^{3y}(E) &= (E - \alpha_{(3,2,1)\sigma})^{-1} \frac{\delta_{(3,2,1),y}}{2\pi} ,
\end{aligned} \tag{5.14}$$

em que

$$(E - \alpha_{(X,X-1,\dots,3,2,1)\sigma}) = (E - \alpha_{X\sigma}) - \frac{\varepsilon_k^2}{(E - \alpha_{(X-1,\dots,3,2,1)\sigma})} , \tag{5.15}$$

e

$$\frac{\delta_{(X,X-1,\dots,3,2,1),y}}{2\pi} = \frac{\delta_{X,y}}{2\pi} + \frac{\delta_{(X-1,\dots,3,2,1),y}}{2\pi} \left\{ \frac{\varepsilon_k}{(E - \alpha_{(X-1,\dots,3,2,1)\sigma})} \right\} \quad (5.16)$$

Para o sistema  $A_2B_3$

$$\begin{aligned} G_k^{1y}(E) &= \frac{1}{(E - \alpha_{1\sigma})} \left\{ \frac{\delta_{1,y}}{2\pi} + \varepsilon_k G_k^{2y}(E) \right\}, \\ G_k^{2y}(E) &= \frac{1}{(E - \alpha_{(2,1)\sigma})} \left\{ \frac{\delta_{(2,1),y}}{2\pi} + \varepsilon_k G_k^{3y}(E) \right\}, \\ G_k^{3y}(E) &= \frac{1}{(E - \alpha_{(3,2,1)\sigma})} \left\{ \frac{\delta_{(3,2,1),y}}{2\pi} + \varepsilon_k G_k^{4y}(E) \right\}, \\ G_k^{4y}(E) &= \frac{1}{(E - \alpha_{(4,3,2,1)\sigma})} \left\{ \frac{\delta_{(4,3,2,1),y}}{2\pi} + \varepsilon_k G_k^{5y}(E) \right\}, \\ G_k^{5y}(E) &= \frac{1}{(E - \alpha_{(5,4,3,2,1)\sigma})} \frac{\delta_{(5,4,3,2,1),y}}{2\pi}, \end{aligned} \quad (5.17)$$

Generalizando, obtemos para  $A_X B_{X+1}$

$$\begin{aligned} G_k^{iy}(E) &= \frac{1}{(E - \alpha_{(i,i-1,\dots,3,2,1)\sigma})} \left\{ \frac{\delta_{(i,i-1,\dots,3,2,1),y}}{2\pi} + \varepsilon_k G_k^{(i+1)y}(E) \right\}, \\ G_k^{(2X+1)y}(E) &= \frac{1}{(E - \alpha_{(2X+1,2X,\dots,3,2,1)\sigma})} \frac{\delta_{(2X+1,2X,\dots,3,2,1),y}}{2\pi}, \end{aligned} \quad (5.18)$$

em que  $i$  pode assumir valores desde  $i = 1$  a  $i = 2X$ .

Devemos obter as raízes das equações  $(E - \alpha_{(2X+1,2X,\dots,3,2,1)\sigma})$ : Definindo  $M = 2X + 1$ , assumiremos

$$E - \mu \rightarrow E; \quad \alpha_{i\sigma} = (Un_{i-\sigma} - \mu) \rightarrow \alpha_{i\sigma} = (Un_{i-\sigma}).$$

Também, como já explicado que os índices pares indicariam os sítios da sub-rede  $A$ , e os índices ímpares indicariam os de  $B$ , poderíamos indicar  $(E - \alpha_{(i,i-1,\dots,3,2,1)\sigma})$  como  $(E - \alpha_{(2,1,2,1,\dots,1,2,1)\sigma})$  ou  $(E - \alpha_{(1,2,1,2,\dots,1,2,1)\sigma})$  a depender se  $i$  é par ou ímpar, ou seja, ser pertence a sub-rede de  $A$  ou de  $B$ . Para  $M = 1$ ,

$$(E - \alpha_{1\sigma}) \Rightarrow E = \alpha_{1\sigma}.$$

Para  $M = 2$

$$(E - \alpha_{(2,1)\sigma}) = (E - \alpha_{2\sigma}) - \frac{\varepsilon_k^2}{(E - \alpha_{1\sigma})} = \frac{(E - \alpha_{2\sigma})(E - \alpha_{1\sigma}) - \varepsilon_k^2}{(E - \alpha_{1\sigma})},$$

definindo agora

$$A = (E - \alpha_{2\sigma})(E - \alpha_{1\sigma}) , \quad (5.19)$$

teremos

$$(E - \alpha_{(2,1)\sigma}) = \frac{A - \varepsilon_k^2}{(E - \alpha_{1\sigma})} ,$$

o que facilita os cálculos pois obtendo as raízes de A, obteremos as raízes de E. No caso de  $M = 2$ ,

$$A - \varepsilon_k^2 = (E - \alpha_{2\sigma})(E - \alpha_{1\sigma}) - \varepsilon_k^2 = E^2 - E(\alpha_{2\sigma} + \alpha_{1\sigma}) + \alpha_{2\sigma}\alpha_{1\sigma} - \varepsilon_k^2 = 0$$

$$\begin{aligned} E_{k,1\pm} &= 0.5[(\alpha_{2\sigma} + \alpha_{1\sigma}) \pm \sqrt{(\alpha_{2\sigma} + \alpha_{1\sigma})^2 - 4(\alpha_{2\sigma}\alpha_{1\sigma} - \varepsilon_k^2)}] = \\ &= \frac{\alpha_{2\sigma} + \alpha_{1\sigma}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha_{2\sigma} - \alpha_{1\sigma}}{2}\right)^2 + \varepsilon_k^2} \end{aligned}$$

para uma raiz arbitrária  $d\varepsilon_k^2$ :

$$A - d\varepsilon_k^2 \Rightarrow E_{k,d\pm} = \frac{\alpha_{2\sigma} + \alpha_{1\sigma}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha_{2\sigma} - \alpha_{1\sigma}}{2}\right)^2 + d\varepsilon_k^2}$$

Para  $M = 3$

$$\begin{aligned} (E - \alpha_{(3,2,1)\sigma}) &= (E - \alpha_{3\sigma}) - \frac{\varepsilon_k^2}{(E - \alpha_{2,1\sigma})} = (E - \alpha_{1\sigma}) - \frac{\varepsilon_k^2(E - \alpha_{1\sigma})}{A - \varepsilon_k^2} = \\ &= \frac{(E - \alpha_{1\sigma})(A - 2\varepsilon_k^2)}{A - \varepsilon_k^2} = \frac{(E - \alpha_{1\sigma})(A - 2\varepsilon_k^2)}{(E - \alpha_{(2,1)\sigma})(E - \alpha_{(1)\sigma})} \end{aligned}$$

Para  $M = 4$

$$\begin{aligned} (E - \alpha_{(4,3,2,1)\sigma}) &= (E - \alpha_{4\sigma}) - \frac{\varepsilon_k^2}{(E - \alpha_{3,2,1\sigma})} = \frac{(E - \alpha_{2\sigma})(E - \alpha_{1\sigma})(A - 2\varepsilon_k^2) - \varepsilon_k^2(A - \varepsilon_k^2)}{(E - \alpha_{1\sigma})(A - 2\varepsilon_k^2)} = \\ &= \frac{A(A - 2\varepsilon_k^2) - \varepsilon_k^2(A - \varepsilon_k^2)}{(E - \alpha_{1\sigma})(A - 2\varepsilon_k^2)} = \frac{A^2 - 3\varepsilon_k^2 A + \varepsilon_k^4}{(E - \alpha_{1\sigma})(A - 2\varepsilon_k^2)} = \frac{A^2 - 3\varepsilon_k^2 A + \varepsilon_k^4}{(E - \alpha_{(3,2,1)\sigma})(E - \alpha_{(2,1)\sigma})(E - \alpha_{(1)\sigma})} \end{aligned}$$

Para  $M = 5$

$$(E - \alpha_{(5,4,3,2,1)\sigma}) = \frac{(E - \alpha_{1\sigma})(A^2 - 4\varepsilon_k^2 A + 3\varepsilon_k^4)}{A^2 - 3\varepsilon_k^2 A + \varepsilon_k^4} = \frac{(E - \alpha_{1\sigma})(A^2 - 4\varepsilon_k^2 A + 3\varepsilon_k^4)}{\prod_{i=1}^4 (E - \alpha_{(i,i-1,\dots,3,2,1)\sigma})}$$

Para  $M = 6$

$$(E - \alpha_{(6,5,4,3,2,1)\sigma}) = \frac{A^3 - 5\varepsilon_k^2 A^2 + 6\varepsilon_k^4 A - \varepsilon_k^6}{(E - \alpha_{1\sigma})(A^2 - 4\varepsilon_k^2 A + 3\varepsilon_k^4)} = \frac{A^3 - 5\varepsilon_k^2 A^2 + 6\varepsilon_k^4 A - \varepsilon_k^6}{\prod_{i=1}^5 (E - \alpha_{(i,i-1,\dots,3,2,1)\sigma})}$$



Podemos verificar a generalização para M

$$(E - \alpha_{(M,M-1,\dots,3,2,1)\sigma}) = (\delta_{M,impar}(E - \alpha_{1\sigma}) + \delta_{M,par}).$$

$$= \frac{A^{I(M/2)} - a_M \varepsilon_k^2 A^{I(M/2)-1} + b_M \varepsilon_k^4 A^{I(M/2)-2} + \dots + (-1)^j k_M \varepsilon_k^{2j} A^{I(M/2)-j} + \dots + (-1)^q p_M \varepsilon_k^{2q}}{\prod_{i=1}^{M-1} (E - \alpha_{(i,i-1,\dots,3,2,1)\sigma})}$$

em que  $I(M/2)$  significa o inteiro de  $M/2$  e

$$a_M = M - 1; \quad b_M = \sum_{j=1}^{M-2} a_j; \quad c_M = \sum_{j=1}^{M-2} b_j; \quad d_M = \sum_{j=1}^{M-2} c_j; \dots$$

ou seja, o índice seguinte depende da soma dos índices anteriores. Obtendo as raízes dos numeradores, ou seja, o espectro de energia, obteremos as funções de Green.

As funções de Green para a cadeia  $AB_2$  seriam

$$G_k^{1y}(E) = \frac{1}{(E - \alpha_{1\sigma})} \left[ \frac{\delta_{1,y}}{2\pi} + \varepsilon_k G_k^{2y}(E) \right],$$

$$G_k^{2y}(E) = \frac{(E - \alpha_{1\sigma})}{(A - \varepsilon_k^2)} \left[ \frac{\delta_{(2,1),y}}{2\pi} + \varepsilon_k G_k^{3y}(E) \right],$$

$$G_k^{3y}(E) = \frac{(A - \varepsilon_k^2)}{(E - \alpha_{1\sigma})(A - 2\varepsilon_k^2)} \frac{\delta_{(3,2,1),y}}{2\pi}. \quad (5.20)$$

Com alguns cálculos um pouco trabalhosos, obteremos a resolução de todas as funções de Green,

$$G_k^{33}(E) = G_k^{11}(E) = \frac{(E - E_{1+})(E - E_{1-})}{2\pi(E - \alpha_{1\sigma})(E - E_{2+})(E - E_{2-})},$$

$$G_k^{32}(E) = G_k^{23}(E) = G_k^{21}(E) = G_k^{12}(E) = \frac{\varepsilon_k}{2\pi(E - E_{2+})(E - E_{2-})},$$

$$G_k^{31}(E) = G_k^{13}(E) = \frac{\varepsilon_k^2}{2\pi(E - \alpha_{1\sigma})(E - E_{2+})(E - E_{2-})},$$

$$G_k^{22}(E) = \frac{(E - \alpha_{1\sigma})}{2\pi(E - E_{2+})(E - E_{2-})}, \quad (5.21)$$

Usando métodos análogos para o sistema  $A_2B_3$

$$G_k^{55} = G_k^{11} = \frac{(A - 0.38\varepsilon_k^2)(A - 2.62\varepsilon_k^2)}{2\pi(E - \alpha_{1\sigma})(A - \varepsilon_k^2)(A - 3\varepsilon_k^2)},$$

$$G_k^{54} = G_k^{45} = G_k^{21} = G_k^{12} = \frac{\varepsilon_k(A - 2\varepsilon_k^2)}{2\pi(A - 1\varepsilon_k^2)(A - 3\varepsilon_k^2)},$$

$$G_k^{53} = G_k^{35} = G_k^{31} = G_k^{13} = \frac{\varepsilon_k^2}{2\pi(E - \alpha_{1\sigma})(A - 3\varepsilon_k^2)},$$

$$\begin{aligned}
G_k^{52} &= G_k^{25} = G_k^{41} = G_k^{14} = \frac{\varepsilon_k^3}{2\pi(A - 1\varepsilon_k^2)(A - 3\varepsilon_k^2)} , \\
G_k^{51} &= G_k^{15} = \frac{\varepsilon_k^4}{2\pi(E - \alpha_{1\sigma})(A - 1\varepsilon_k^2)(A - 3\varepsilon_k^2)} , \\
G_k^{44} &= G_k^{22} = \frac{(E - \alpha_{1\sigma})(A - 2\varepsilon_k^2)}{2\pi(A - 1\varepsilon_k^2)(A - 3\varepsilon_k^2)} , \\
G_k^{43} &= G_k^{34} = G_k^{32} = G_k^{23} = \frac{\varepsilon_k}{2\pi(A - 3\varepsilon_k^2)} , \\
G_k^{42} &= G_k^{24} = \frac{\varepsilon_k^2(E - \alpha_{1\sigma})}{2\pi(A - 1\varepsilon_k^2)(A - 3\varepsilon_k^2)} , \\
G_k^{33} &= \frac{(A - \varepsilon_k^2)}{2\pi(E - \alpha_{1\sigma})(A - 3\varepsilon_k^2)} .
\end{aligned}$$

O mesmo poderia ser obtido para qualquer outra cadeia.

Podemos realizar algumas transformações nas funções de Green que vamos verificar com alguns exemplos:

- Para o sistema  $A_3B_4$

$$\begin{aligned}
G_k^{77} &= G_k^{11} = \frac{(A - 0.2\varepsilon_k^2)(A - 1.55\varepsilon_k^2)(A - 3.25\varepsilon_k^2)}{2\pi(E - \alpha_{1\sigma})(A - 0.59\varepsilon_k^2)(A - 2\varepsilon_k^2)(A - 3.4\varepsilon_k^2)} \\
&= \frac{1}{2\pi(E - \alpha_{(7,6,\dots,2,1)\sigma})} , \\
G_k^{65} &= G_k^{56} = G_k^{23} = G_k^{32} = \frac{\varepsilon_k(A - 0.38\varepsilon_k^2)(A - 2.62\varepsilon_k^2)}{2\pi(A - 0.59\varepsilon_k^2)(A - 2\varepsilon_k^2)(A - 3.4\varepsilon_k^2)} \\
&= \frac{\varepsilon_k(E - \alpha_{1\sigma})}{(E - \alpha_{(7-1)\sigma})(E - \alpha_{(6-1)\sigma})(E - \alpha_{(5-1)\sigma})} , \\
G_k^{75} &= G_k^{57} = G_k^{13} = G_k^{31} = \frac{\varepsilon_k^2(A - 0.38\varepsilon_k^2)(A - 2.62\varepsilon_k^2)}{2\pi(E - \alpha_{1\sigma})(A - 0.59\varepsilon_k^2)(A - 2\varepsilon_k^2)(A - 3.4\varepsilon_k^2)} \\
&= \frac{\varepsilon_k^2}{(E - \alpha_{(7-1)\sigma})(E - \alpha_{(6-1)\sigma})(E - \alpha_{(5-1)\sigma})} .
\end{aligned}$$

- Para  $A_2B_3$

$$\begin{aligned}
G_k^{55} &= G_k^{11} = \frac{(A - 0.38\varepsilon_k^2)(A - 2.62\varepsilon_k^2)}{2\pi(E - \alpha_{1\sigma})(A - \varepsilon_k^2)(A - 3\varepsilon_k^2)} = \frac{1}{2\pi(E - \alpha_{(5-1)\sigma})} , \\
G_k^{54} &= G_k^{45} = G_k^{21} = G_k^{12} = \frac{\varepsilon_k(A - 2\varepsilon_k^2)}{2\pi(A - 1\varepsilon_k^2)(A - 3\varepsilon_k^2)} = \frac{\varepsilon_k}{2\pi(E - \alpha_{(5-1)\sigma})(E - \alpha_{(4-1)\sigma})} .
\end{aligned}$$

- Para  $AB_2$

$$G_k^{32}(E) = G_k^{23}(E) = G_k^{21}(E) = G_k^{12}(E) = \frac{\varepsilon_k}{2\pi(E - E_{k,2+})(E - E_{k,2-})}$$

$$= \frac{\varepsilon_k}{2\pi(E - \alpha_{(3-1)\sigma})(E - \alpha_{(2,1)\sigma})} .$$

Com estes resultados, podemos facilmente verificar a simetria das funções de Green em torno de um sítio, sendo o sítio  $X + 1$  na célula unitária. Com mais algumas manipulações podemos generalizar as funções de Green para um sistema  $A_X B_{X+1}$

$$G_k^{mn} = G_k^{op} = \frac{\varepsilon_k^{|m-n|}}{2\pi} \frac{\prod_{i=1}^{\min\{m,n\}-1} (E - \alpha_{i,i-1,i-2,\dots,3,2,1})}{\prod_{j=\min\{o,p\}}^{2X+1} (E - \alpha_{j,j-1,j-2,\dots,3,2,1})} , \quad (5.22)$$

para  $(m, n) \leq (o, p)$  em que  $o = 2(X + 1) - m$  e  $p = 2(X + 1) - n$ .

### 5.3 Generalização do número de partículas

Para se obter o número de partículas por sítio de cada subrede, deveremos utilizar inicialmente a função espectral,  $J_k^{xy\sigma}(w)$ , e, por meio da equação

$$\langle n_{k,i\sigma} \rangle = \langle c_{k,i\sigma}^\dagger c_{k,i\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J_k^{ii\sigma}(w) dw .$$

Assim, o número de partículas por sítio pode ser dado pela equação

$$\langle n_{i\sigma} \rangle = \frac{\sum_k \langle n_{k,i\sigma} \rangle}{\sum_k} , \quad (5.23)$$

e

ou seja, por exemplo, para o sistema  $AB_2$ , teremos

$$\begin{aligned} \langle n_{A\sigma} \rangle &= \langle n_{2\sigma} \rangle , \\ \langle n_{B\sigma} \rangle &= \frac{\langle n_{1\sigma} \rangle + \langle n_{3\sigma} \rangle}{2} = \langle n_{1\sigma} \rangle . \end{aligned} \quad (5.24)$$

Para o sistema  $A_2B_3$

$$\begin{aligned} \langle n_{A\sigma} \rangle &= \frac{\langle n_{2\sigma} \rangle + \langle n_{4\sigma} \rangle}{2} = \langle n_{2\sigma} \rangle , \\ \langle n_{B\sigma} \rangle &= \frac{\langle n_{1\sigma} \rangle + \langle n_{3\sigma} \rangle + \langle n_{5\sigma} \rangle}{3} = \frac{2\langle n_{1\sigma} \rangle + \langle n_{3\sigma} \rangle}{3} . \end{aligned} \quad (5.25)$$

Para o sistema  $A_3B_4$

$$\begin{aligned} \langle n_{A\sigma} \rangle &= \frac{\langle n_{2\sigma} \rangle + \langle n_{4\sigma} \rangle + \langle n_{6\sigma} \rangle}{3} = \frac{2\langle n_{2\sigma} \rangle + \langle n_{4\sigma} \rangle}{3} , \\ \langle n_{B\sigma} \rangle &= \frac{\langle n_{1\sigma} \rangle + \langle n_{3\sigma} \rangle + \langle n_{5\sigma} \rangle + \langle n_{7\sigma} \rangle}{4} = \frac{\langle n_{1\sigma} \rangle + \langle n_{3\sigma} \rangle}{2} . \end{aligned} \quad (5.26)$$

Podemos então estender essas equações para um sistema arbitrário  $A_X B_{X+1}$

$$\begin{aligned}\langle n_{A\sigma} \rangle &= \frac{\sum_{m=1}^X \langle n_{2m\sigma} \rangle}{X} = \frac{[2 \sum_{m=1}^{I[X/2]} \langle n_{2m\sigma} \rangle] + \langle n_{X\sigma} \rangle \delta_{X, \text{impar}}}{X}, \\ \langle n_{B\sigma} \rangle &= \frac{\sum_{m=1}^{X+1} \langle n_{(2m-1)\sigma} \rangle}{X+1} = \frac{[2 \sum_{m=1}^{I[(X+1)/2]} \langle n_{(2m-1)\sigma} \rangle] + \langle n_{(X+1)\sigma} \rangle \delta_{X+1, \text{impar}}}{X+1},\end{aligned}\quad (5.27)$$

em que  $I[X/2]$  significa o inteiro de  $X/2$ .

Para realizar estes cálculos, devemos inicialmente, fazer mais algumas manipulações matemáticas nas funções de Green. Já obtemos as raízes para cada função, falta-nos separá-las em frações parciais. Para o sistema  $A_3B_4$ , como exemplo

$$\begin{aligned}G_k^{44} &= \frac{(E - \alpha_{1\sigma})(A - 2\varepsilon_k^2)}{2\pi(A - 0.59\varepsilon_k^2)(A - 3.4\varepsilon_k^2)} = \frac{(E - \alpha_{1\sigma})(E - E_{k,2+})(E - E_{k,2-})}{2\pi(E - E_{k,0.59+})(E - E_{k,0.59-})(E - E_{k,3.4+})(E - E_{k,3.4-})} = \\ &= \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{A_{0.59+}}{(E - E_{k,0.59+})} + \frac{A_{0.59-}}{(E - E_{k,0.59-})} + \frac{A_{3.4+}}{(E - E_{k,3.4+})} + \frac{A_{3.4-}}{(E - E_{k,3.4-})} \right\}\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}A_{k,0.59+}^{44} &= \frac{(E_{k,0.59+} - \alpha_{1\sigma})(E_{k,0.59+} - E_{k,2+})(E_{k,0.59+} - E_{k,2-})}{(E_{k,0.59+} - E_{k,0.59-})(E_{k,0.59+} - E_{k,3.4+})(E_{k,0.59+} - E_{k,3.4-})} \\ A_{k,0.59-}^{44} &= \frac{(E_{k,0.59-} - \alpha_{1\sigma})(E_{k,0.59-} - E_{k,2+})(E_{k,0.59-} - E_{k,2-})}{(E_{k,0.59-} - E_{k,0.59+})(E_{k,0.59-} - E_{k,3.4+})(E_{k,0.59-} - E_{k,3.4-})} \\ A_{k,3.4+}^{44} &= \frac{(E_{k,3.4+} - \alpha_{1\sigma})(E_{k,3.4+} - E_{k,2+})(E_{k,3.4+} - E_{k,2-})}{(E_{k,3.4+} - E_{k,0.59+})(E_{k,3.4+} - E_{k,0.59-})(E_{k,3.4+} - E_{k,3.4-})} \\ A_{k,3.4-}^{44} &= \frac{(E_{k,3.4-} - \alpha_{1\sigma})(E_{k,3.4-} - E_{k,2+})(E_{k,3.4-} - E_{k,2-})}{(E_{k,3.4-} - E_{k,0.59+})(E_{k,3.4-} - E_{k,0.59-})(E_{k,3.4-} - E_{k,3.4+})}\end{aligned}$$

Podemos facilmente generalizar os  $A_{i\pm}$ 's das funções de Green como

$$A_{k,i\pm}^{xy} = 2\pi(E - E_{k,i\pm})G_k^{xy}(E)|_{E \rightarrow E_{k,i\pm}}$$

Vamos realizar os procedimentos demonstrados no início desta seção para os sistemas  $AB_2$ ,  $A_2B_3$  e  $A_3B_4$ .

Para o sistema  $AB_2$

$$\begin{aligned}G_k^{33}(E) &= G_k^{11}(E) = \frac{(E - E_{k,1+})(E - E_{1-})}{2\pi(E - \alpha_{1\sigma})(E - E_{k,2+})(E - E_{k,2-})} \\ &= \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{A_{k,\alpha 1}^{33}}{(E - \alpha_{1\sigma})} + \frac{A_{k,2+}^{33}}{(E - E_{k,2+})} + \frac{A_{k,2-}^{33}}{(E - E_{k,2-})} \right\} \\ G_k^{22}(E) &= \frac{(E - \alpha_{1\sigma})}{2\pi(E - E_{k,2+})(E - E_{k,2-})} = \frac{1}{2\pi} \left\{ \frac{A_{k,2+}^{22}}{(E - E_{k,2+})} + \frac{A_{k,2-}^{22}}{(E - E_{k,2-})} \right\}\end{aligned}$$

A função espectral

$$J_k^{33}(w) = J_k^{11}(w) = \frac{i}{2\pi(1 + e^{-\beta w})} \left\{ \frac{A_{k,\alpha 1}^{33}}{(w - \alpha_{1\sigma} + i\eta)} - \frac{A_{k,\alpha 1}^{33}}{(w - \alpha_{1\sigma} - i\eta)} \right. \\ \left. + \frac{A_{k,2+}^{33}}{(w - E_{k,2+} + i\eta)} - \frac{A_{k,2+}^{33}}{(w - E_{k,2+} - i\eta)} + \frac{A_{k,2-}^{33}}{(w - E_{k,2-} + i\eta)} - \frac{A_{k,2-}^{33}}{(w - E_{k,2-} - i\eta)} \right\}$$

$$J_k^{22}(E) = \frac{i}{2\pi(1 + e^{-\beta w})} \left\{ \frac{A_{k,2+}^{22}}{(w - E_{k,2+} + i\eta)} - \frac{A_{k,2+}^{22}}{(w - E_{k,2+} - i\eta)} \right. \\ \left. + \frac{A_{k,2-}^{22}}{(w - E_{k,2-} + i\eta)} - \frac{A_{k,2-}^{22}}{(w - E_{k,2-} - i\eta)} \right\}$$

Com a relação

$$\frac{1}{x + i\eta} - \frac{1}{x - i\eta} = -2\pi i \delta(x) \quad (5.28)$$

$$J_k^{33}(w) = J_k^{11}(w) = \frac{A_{k,\alpha 1}^{33}\delta(w - \alpha_{1\sigma}) + A_{k,2+}^{33}\delta(w - E_{k,2+}) + A_{k,2-}^{33}\delta(w - E_{k,2-})}{(1 + e^{-\beta w})} \quad (5.29)$$

$$J_k^{22}(E) = \frac{A_{k,2+}^{22}\delta(w - E_{k,2+}) + A_{k,2-}^{22}\delta(w - E_{k,2-})}{(1 + e^{-\beta w})} \quad (5.30)$$

$$\langle n_{1\sigma} \rangle = \langle n_{3\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J_k^{11\sigma}(w) dw = \int_{-\infty}^{\infty} J_k^{33\sigma}(w) dw = \\ = \frac{A_{\alpha 1}^{33}}{(1 + e^{-\beta \alpha_{1\sigma}})} + \frac{A_{k,2+}^{33}}{(1 + e^{-\beta E_{k,2+}})} + \frac{A_{k,2-}^{33}}{(1 + e^{-\beta E_{k,2-}})}$$

$$\langle n_{2\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J_k^{22\sigma}(w) dw = \frac{A_{k,2+}^{22}}{(1 + e^{-\beta E_{k,2+}})} + \frac{A_{k,2-}^{22}}{(1 + e^{-\beta E_{k,2-}})}.$$

Nossa análise será feita a temperatura zero. Assim,

$$\langle n_{k,1\sigma} \rangle = \langle n_{k,3\sigma} \rangle = A_{k,\alpha 1}^{33}\Theta(\mu - \alpha_{1\sigma}) + A_{k,2+}^{33}\Theta(\mu - E_{k,2+}) + A_{k,2-}^{33}\Theta(\mu - E_{k,2-}) ,$$

$$\langle n_{k,2\sigma} \rangle = A_{k,2+}^{22}\Theta(\mu - E_{k,2+}) + A_{k,2-}^{22}\Theta(\mu - E_{k,2-}) ,$$

onde

$$A_{\alpha 1}^{33} = \frac{(\alpha_{1\sigma} - E_{k,1+})(\alpha_{1\sigma} - E_{k,1-})}{(\alpha_{1\sigma} - E_{k,2+})(\alpha_{1\sigma} - E_{k,2-})} ,$$

$$\begin{aligned}
A_{2+}^{33} &= \frac{(E_{k,2+} - E_{k,1+})(E_{k,2+} - E_{k,1-})}{(E_{k,2+} - \alpha_{1\sigma})(E_{k,2+} - E_{k,2-})} , \\
A_{2-}^{33} &= \frac{(E_{k,2-} - E_{k,1+})(E_{k,2-} - E_{k,1-})}{(E_{k,2-} - \alpha_{1\sigma})(E_{k,2-} - E_{k,2+})} , \\
A_{2+}^{22} &= \frac{(E_{k,2+} - \alpha_{1\sigma})}{(E_{k,2+} - E_{k,2-})} , \\
A_{2-}^{22} &= \frac{(E_{k,2-} - \alpha_{1\sigma})}{(E_{k,2-} - E_{k,2+})} .
\end{aligned}$$

Podemos então generalizar o número de partículas por sítio por subrede da seguinte forma

$$\begin{aligned}
\langle n_{k,A\sigma} \rangle &= \frac{1}{2X} \left\{ \sum_{i < \text{solucoes}}^X \left[ \Theta(\mu - E_{k\sigma,i+}) + \Theta(\mu - E_{k\sigma,i-}) \right] \right. \\
&\quad \left. + U \left( \frac{n_{A-\sigma} - n_{B-\sigma}}{2} \right) \sum_{i < \text{solucoes}}^X \left[ \frac{\Theta(\mu - E_{k\sigma,i+}) - \Theta(\mu - E_{k\sigma,i-})}{\sqrt{(\Delta_{k\sigma,i})}} \right] \right\} \quad (5.31)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle n_{k,B\sigma} \rangle &= \frac{\Theta(\mu - E_{k\sigma,0})}{X+1} + \frac{1}{2(X+1)} \left\{ \sum_{i < \text{solucoes}}^X \left[ \Theta(\mu - E_{k\sigma,i+}) + \Theta(\mu - E_{k\sigma,i-}) \right] \right. \\
&\quad \left. + U \left( \frac{n_{B-\sigma} - n_{A-\sigma}}{2} \right) \sum_{i < \text{solucoes}}^X \left[ \frac{\Theta(\mu - E_{k\sigma,i+}) - \Theta(\mu - E_{k\sigma,i-})}{\sqrt{(\Delta_{k\sigma,i})}} \right] \right\} \quad (5.32)
\end{aligned}$$

E de (5.23),

$$n_{A\sigma} = \frac{\sum_k \langle n_{k,A\sigma} \rangle}{\sum_k} , \quad (5.33)$$

e

$$n_{B\sigma} = \frac{\sum_k \langle n_{k,B\sigma} \rangle}{\sum_k} . \quad (5.34)$$

O número de partículas por sítio é dado por

$$n = \frac{X(n_{A\uparrow} + n_{A\downarrow}) + (X+1)(n_{B\uparrow} + n_{B\downarrow})}{2X+1} . \quad (5.35)$$

Uma propriedade obtida a partir do número de partículas obtido é o spin total por célula que pode ser denotado pela expressão

$$s = \frac{X(n_{A\uparrow} - n_{A\downarrow}) + (X+1)(n_{B\uparrow} - n_{B\downarrow})}{2} \quad (5.36)$$

## 5.4 Generalização da Energia média

A energia média pode ser descrita como

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \sum_{k,\sigma} \left\{ \varepsilon_k \sum_{n=1}^X (\langle \hat{c}_{k(2n)\sigma}^\dagger \hat{c}_{k(2n-1)\sigma} \rangle + \langle \hat{c}_{k(2n)\sigma}^\dagger \hat{c}_{k(2n+1)\sigma} \rangle + \langle h.c. \rangle) \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^{2X+1} (\alpha_{i\sigma} \langle \hat{n}_{k(i)\sigma} \rangle) \right\} - U \sum_{i=1}^{2X+1} (n_{i\sigma} n_{i-\sigma}) . \quad (5.37)$$

E conhecendo as simetrias das funções de Green, pode-se escrever a energia como,

$$E = \sum_{k\sigma} 4\varepsilon_k \left[ \sum_{i=1}^X \langle c_{ik\sigma}^\dagger c_{(i+1)k\sigma} \rangle \right] + U [X \langle n_{A,k\sigma} \rangle n_{A,-\sigma} + (X+1) \langle n_{B,k\sigma} \rangle n_{B,-\sigma}] \\ - \mu (X \langle n_{A,k\sigma} \rangle + (X+1) \langle n_{B,k\sigma} \rangle) - U \sum_{i=1}^{2X+1} (n_{i\sigma} n_{i-\sigma}) . \quad (5.38)$$

Obtendo os valores esperados da equação (5.38), teremos

$$E = \sum_{k\sigma} \left\{ \sum_{i_{solucoes}=1}^X [E_{k\sigma,i+} \Theta(\mu - E_{k\sigma,i+}) + E_{k\sigma,i-} \Theta(\mu - E_{k\sigma,i-})] - U \left[ \left( \sum_{j=1}^X 2n_{j\sigma} n_{j-\sigma} \right) + n_{(X+1)\sigma} n_{(X+1)-\sigma} \right] \right\} \\ E = \sum_{k\sigma} \left\{ \sum_{i_{solucoes}=1}^X [E_{k\sigma,i+} \Theta(\mu - E_{k\sigma,i+}) + E_{k\sigma,i-} \Theta(\mu - E_{k\sigma,i-})] - U [X n_{A\sigma} n_{A-\sigma} + (X+1) n_{B\sigma} n_{B-\sigma}] \right\} \quad (5.39)$$

com o espectro de energia dado pelas equações de  $E_{k\sigma,i\pm}$ .

### 5.4.1 Limite tight-binding

Observando o espectro de energia do sistema  $A_X B_{X+1}$ , visto através das equações (5.31) e (5.32), é necessário conhecer as soluções indicadas por  $i$ . Para tanto, uma maneira de se obtê-las é utilizando o limite tight-binding, em que o espectro de energia é dado de acordo com (29), pela equação

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{\{k_x, k_y\}} = -4t \cos \left[ \frac{(2X+1)n\pi}{N} \right] \cos \left[ \frac{m\pi}{2(X+1)} \right] \quad (5.40)$$

,

com  $n = 1, 2, \dots, N/(2X+1)$  e  $m = 1, 2, \dots, 2X+1$ . Observando assim que a energia  $\varepsilon_{\vec{k}}$  é igual a zero para  $n = \frac{N}{2(2X+1)}$ .

Da equação (5.31), temos para o limite tight-binding

$$\sqrt{\Delta_{k\sigma,i}} = \sqrt{i} \cdot \varepsilon_k ,$$

com  $\varepsilon_k = -2t \cos(k)$ . Para o sistema  $AB_2$  teríamos  $i = 2$ , então

$$\varepsilon'_k = \sqrt{2}\varepsilon_k = -2\sqrt{2}t \cos(k) . \quad (5.41)$$

Para o sistema  $A_2B_3$ , as soluções são  $i_1 = 1$  e  $i_2 = 3$

$$\varepsilon'_{i_1,k} = \varepsilon_k , \quad (5.42)$$

e

$$\varepsilon'_{i_2,k} = \sqrt{3}\varepsilon_k = -2\sqrt{3}t \cos(k) . \quad (5.43)$$

Pudemos notar assim que as soluções para qualquer sistema  $A_X B_{X+1}$  são

$$i_m = 4. \cos \left[ \frac{m\pi}{2(X+1)} \right]^2 . \quad (5.44)$$

com  $m = 1, \dots, X$ .

Diante desses exaustivos cálculos, obtivemos assim, as ferramentas necessárias para a caracterização das fases magnéticas de qualquer rede bipartida  $A_X B_{X+1}$ , as quais serão discutidas no capítulo seguinte.



## 6 Propriedades do sistema $A_X B_{X+1}$

As propriedades magnéticas observadas na cadeia  $AB_2$  serão agora analisadas para cadeias mais complexas. Transições de fases magnéticas, espectro de energia, spin entre outras características podem ser tratadas de acordo com grau de complexidade das cadeias. Inicialmente, começaremos com a cadeia  $A_2B_3$ , a qual mais se assemelha à cadeia  $AB_2$ . À medida que ampliamos a cadeia, passando para  $A_5B_6$  e outras mais, verificamos o aumento da complexidade nas suas interações. O espectro de energia torna-se mais denso e mais difícil de analisá-lo. Porém a energia resultante de sua combinação, spin e fases magnéticas ainda serão de fácil análise.

### 6.1 $A_2B_3$

Como proposto no capítulo anterior, em relação à cadeia  $AB_2$ , nosso sistema ainda permanece com as mesmas características salvo o seu tamanho que neste caso passa a ter numa célula unitária cinco sítios em que 3 pertencerão à subrede  $B$  e 2 à subrede  $A$ , onde haverão apenas saltos da subrede  $A$  para a subrede  $B$  e vice-versa e, como o modelo de Hubbard sugere, apenas as interações intra-atômicas não são negligenciadas. O Hamiltoniano que caracteriza o sistema é dado pela equação (5.1). Teremos um espectro de energia determinado como segue

$$E_{k\sigma,1\pm} = U \left( \frac{n_{A,-\sigma} + n_{B,-\sigma}}{2} \right) \pm \sqrt{\Delta_{k\sigma,1}} , \quad (6.1)$$

$$E_{k\sigma,3\pm} = U \left( \frac{n_{A,-\sigma} + n_{B,-\sigma}}{2} \right) \pm \sqrt{\Delta_{k\sigma,3}} , \quad (6.2)$$

e

$$E_{k\sigma,0} = U n_{B,-\sigma} , \quad (6.3)$$

em que

$$\sqrt{\Delta_{k\sigma,\alpha}} = \sqrt{U^2 \left( \frac{n_{A,-\sigma} + n_{B,-\sigma}}{2} \right)^2 - \alpha \varepsilon_k^2} . \quad (6.4)$$

E o número de partículas

$$\begin{aligned} \langle n_{k,A\sigma} \rangle = & \frac{1}{4} \left\{ \left[ \Theta(\mu - E_{k\sigma,1+}) + \Theta(\mu - E_{k\sigma,1-}) + \Theta(\mu - E_{k\sigma,3+}) + \Theta(\mu - E_{k\sigma,3-}) \right] \right. \\ & \left. + U \left( \frac{n_{A-\sigma} - n_{B-\sigma}}{2} \right) \left[ \left( \frac{\Theta(\mu - E_{k\sigma,1+}) - \Theta(\mu - E_{k\sigma,1-})}{\sqrt{(\Delta_{k\sigma,1})}} \right) + \left( \frac{\Theta(\mu - E_{k\sigma,3+}) - \Theta(\mu - E_{k\sigma,3-})}{\sqrt{(\Delta_{k\sigma,3})}} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned}
\langle n_{k,B\sigma} \rangle = & \frac{\Theta(\mu - E_{k\sigma,0})}{3} + \frac{1}{3} \left\{ \left[ \Theta(\mu - E_{k\sigma,1+}) + \Theta(\mu - E_{k\sigma,1-}) + \Theta(\mu - E_{k\sigma,3+}) + \Theta(\mu - E_{k\sigma,3-}) \right] \right. \\
& \left. + U \left( \frac{n_{A-\sigma} - n_{B-\sigma}}{2} \right) \left[ \left( \frac{\Theta(\mu - E_{k\sigma,1+}) - \Theta(\mu - E_{k\sigma,1-})}{\sqrt{(\Delta_{k\sigma,1})}} \right) + \left( \frac{\Theta(\mu - E_{k\sigma,3+}) - \Theta(\mu - E_{k\sigma,3-})}{\sqrt{(\Delta_{k\sigma,3})}} \right) \right] \right\}
\end{aligned} \tag{6.6}$$

obtidos a partir das equações (5.31) e (5.32).

Para nossa análise do diagrama de fases, conheceremos mais três propriedades necessárias para sua confecção, a energia média por célula unitária e o número de partículas por sítio encontrados como consequência das equações (5.39) e (5.35)

$$\begin{aligned}
\varepsilon = \frac{E}{N_{cell}} = \frac{1}{N_{cell}} \sum_{k\sigma} \{ & [E_{k\sigma,1+} \Theta(\mu - E_{k\sigma,1+}) + E_{k\sigma,1-} \Theta(\mu - E_{k\sigma,1-}) \\
& + E_{k\sigma,3+} \Theta(\mu - E_{k\sigma,3+}) + E_{k\sigma,3-} \Theta(\mu - E_{k\sigma,3-}) + E_{k\sigma,0} \Theta(\mu - E_{k\sigma,0})] - U[2n_{A\uparrow}n_{A\downarrow} + 3n_{B\uparrow}n_{B\downarrow}] \}
\end{aligned} \tag{6.7}$$

e

$$n = \frac{2(n_{A\uparrow} + n_{A\downarrow}) + 3(n_{B\uparrow} + n_{B\downarrow})}{5}, \tag{6.8}$$

onde  $N_{cell} = N/2X + 1$ . A última propriedade útil é o spin total por célula unitária dado pela equação (5.36)

$$s = \frac{2(n_{A\uparrow} - n_{A\downarrow}) + 3(n_{B\uparrow} - n_{B\downarrow})}{2}. \tag{6.9}$$

Com as equações encontradas e por meio de simulações computacionais utilizando o programa FORTRAN, obtivemos valores de  $s, \varepsilon, \mu$  com a variação de  $n$  para diversos valores de interação intra atômica. Porém, como apresentamos muitos desses gráficos para a cadeia  $AB_2$  nos limitamos a exibir o comportamento no limite tight-binding e para  $U \gg t$ .

Observamos na aproximação *tight-binding*, conforme a figura 13 observamos a *flat-band* a partir de  $n = 0.8$  ao *half-filled*. Também nota-se um comportamento diferenciado no potencial químico desde  $n = 0.025$  a  $n = 0.2675$ . Este comportamento persiste para maiores valores de  $U$  e é visível no diagrama de fases como uma fase PA.

No limite  $U \gg t$ , teremos novamente um comportamento semelhante ao encontrado na cadeia  $AB_2$  (conforme a figura 14), onde teríamos a predominância da fase FS, exceto no half-filled onde teremos a fase FI conforme previsto no teorema de Lieb. Notamos o comportamento do potencial químico para este sistema. Esse comportamento já foi visto na cadeia  $AB_2$  e é caracterizado pelo espectro de energia.

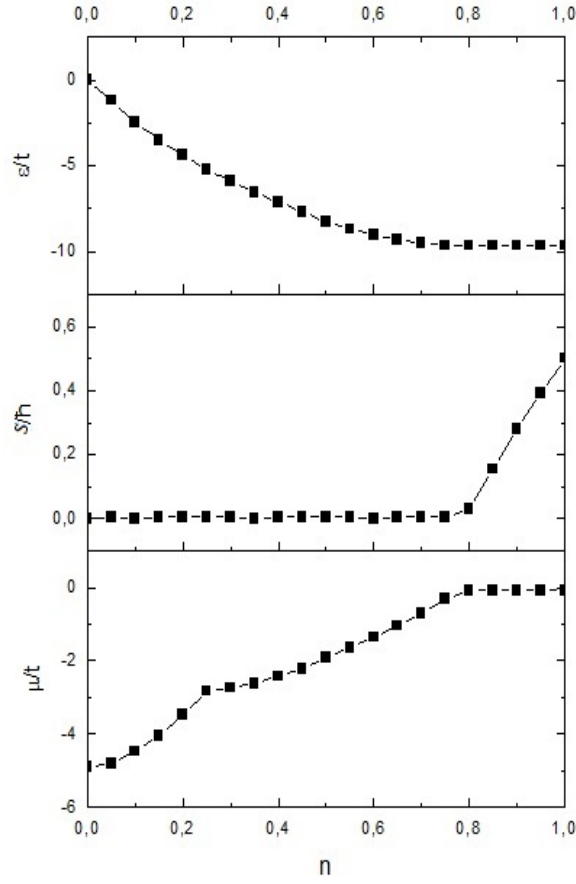


Figura 13 – Gráfico de  $U \rightarrow 0$  da energia média por célula unitária  $\varepsilon$  (superior), spin total por célula unitária  $s$  (centro), potencial químico  $\mu$  (inferior), pelo número de partículas por sítio  $n$  para a cadeia  $A_2B_3$ .

Podemos observar a expansão do espectro de energia para esta cadeia tomando como exemplo o espectro para  $U = 10$  para  $n = 0,2$ ,  $n = 0,7$  e  $n = 0,9$ . Na figura 15 observa-se um espectro de energia para  $n = 0,2$  indicando um estado PA. Novamente, não exibimos o comportamento com a variação do potencial intra-atômico por ser análogo aos casos encontrados na cadeia  $AB_2$  exceto pela maior complexidade ao aumento dos componentes do espectro.

O estado indicado na figura 16 mostra uma fase típica de FE enquanto a figura 17 indica um estado FI.

Não nos preocupamos em diferenciar cada estado do espectro, apenas nos interessamos em exibir o comportamento do espectro para cada estado magnético.

Com base em vários gráficos como os das figuras 13 e 14, pudemos realizar análises do comportamento do estado magnético do sistema com o aumento do número de partículas na rede e com o incremento da interação intra-atômica resultando no diagrama de fases exibido na figura 18. Neste diagrama podemos notar uma certa semelhança com o diagrama de fases da figura 11. Porém encontramos a fase PA permanecendo para grandes

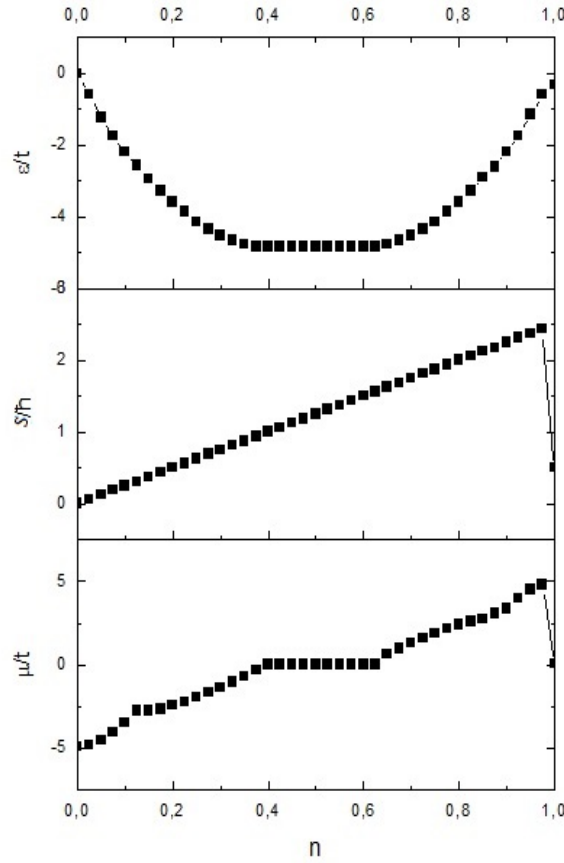


Figura 14 – Gráfico de  $U = 100t$  da energia média por célula unitária  $\varepsilon$  (superior), spin total por célula unitária  $s$  (centro), potencial químico  $\mu$  (inferior), pelo número de partículas por sítio  $n$  para a cadeia  $A_2B_3$ .

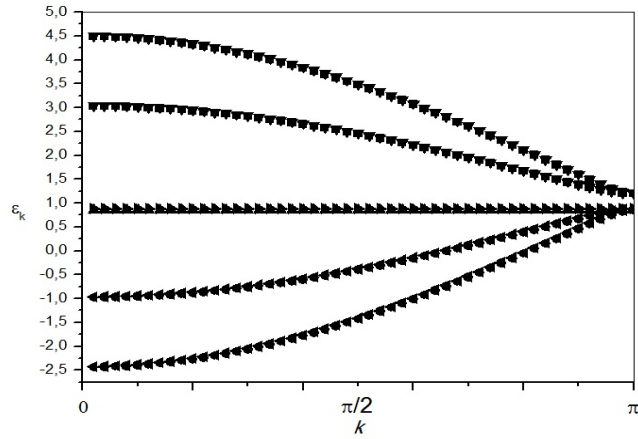
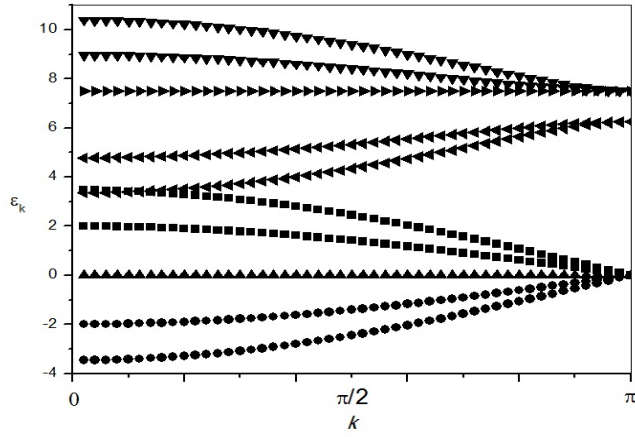
interações intra-atômicas,  $U$ , e baixos valores de partículas por sítio,  $n$ . Outra característica marcante está no prolongamento do estado FI fora do *half-filled* para grandes valores de  $U$ .

## 6.2 $A_5B_6$

Para a cadeia  $A_5B_6$  e para as demais, não nos preocupamos em exibir as equações de energia média por célula unitária, número de partículas por sítio e diversas outras por considerar exaustiva sua exibição uma vez que no capítulo anterior apresentamos equações gerais para qualquer cadeia  $A_X B_{X+1}$ .

Exibindo a figura 19, pode-se notar transições de fases características para essa cadeia. Nota-se a predominância da fase PA seguindo para uma tímida fase FE em  $n = 0,3$  a qual rapidamente torna-se FS, em  $n = 0,425$ , que permanece até  $n = 0,825$  onde há a transição para a fase FI. A tímida fase FE permanece desde  $U = 6t$  até  $U = 16t$ .

O espectro de energia, representado pelo gráfico da figura 20, exibe uma forma

Figura 15 – Espectro de energia para  $U = 10$  e  $n = 0.2$  para a cadeia  $A_2 B_3$ Figura 16 – Espectro de energia para  $U = 10$  e  $n = 0.7$  para a cadeia  $A_2 B_3$ 

mais complexa porém com valores ainda distinguíveis. Nas cadeias maiores, este espectro torna-se tão denso que dificulta muito a distinção de seus valores de energia. Na figura 20 é observado um espectro característico de uma fase PA onde os valores de  $E_{k\sigma,\alpha+}$  são iguais a  $E_{k\sigma,\alpha-}$ .

O diagrama de fases magnéticas da cadeia  $A_5 B_6$  exibe três áreas com fases distintas e uma "zona de transição". Para valores pequenos de  $U$  identificamos a predominância do estado PA seguido da fase FI. Com o aumento da interação intra-atômica, há o surgimento da fase ferromagnética tanto saturada quanto não saturada. A fase saturada expande-se com o aumento de  $U$  enquanto a fase FE permanece apenas como uma zona de transição entre o PA e o FS. Novamente, a fase FI, permanece para todos os valores de  $U$ , mesmo para grandes valores conforme prediz o teorema de Lieb.

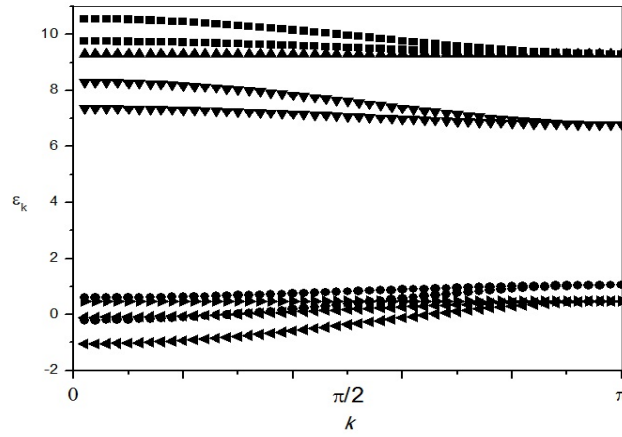


Figura 17 – Espectro de energia para  $U = 10$  e  $n = 0.9$  para a cadeia  $A_2B_3$

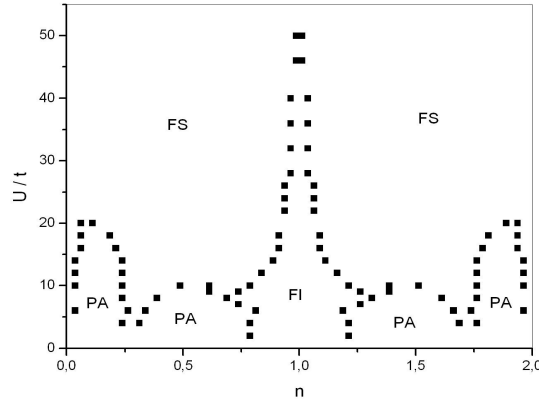


Figura 18 – Diagrama de fases magnéticas: Gráfico do potencial  $U$  pelo número médio de partículas por sítio,  $n$  para a cadeia  $A_2B_3$ .

### 6.3 $A_X B_{X+1}$

Para cadeias maiores, podemos verificar uma menor variação no diagrama de fases desde a cadeia  $A_X B_{X+1}$ . As variações perceptíveis entre diferentes cadeias, para valores de  $X$  pequenos, já não são perceptíveis nas cadeias maiores. No limite *tight-binding* e em valores de  $U \gg t$  praticamente não é notado o efeito de *flat-band*. O comportamento transicional em alguns valores de  $n$  e de  $U$  também não são perceptíveis. O sistema passa rapidamente de PA para FS e o estado FI perde sua força.

Para uma cadeia  $A_{20}B_{21}$ , foi analisado o limite *tight-binding* e para  $U \gg t$ , representados pelas figuras 22 e 23. Observa-se que no limite *tight-binding* há um estado predominante PA, apenas para valores de  $n$  maiores que 0,95 pode ser encontrado estado FI. Para uma cadeia  $A_X B_{X+1}$  com  $X$  muito grande é esperado que o estado FI torne-se antiferromagnético e se concentre apenas no *half-filled*. Se observarmos o gráfico do potencial químico, pode-se ter uma noção da alta densidade do espectro de energia por não haver mais faixas de  $n$  em que o potencial químico tenha comportamentos diferentes.

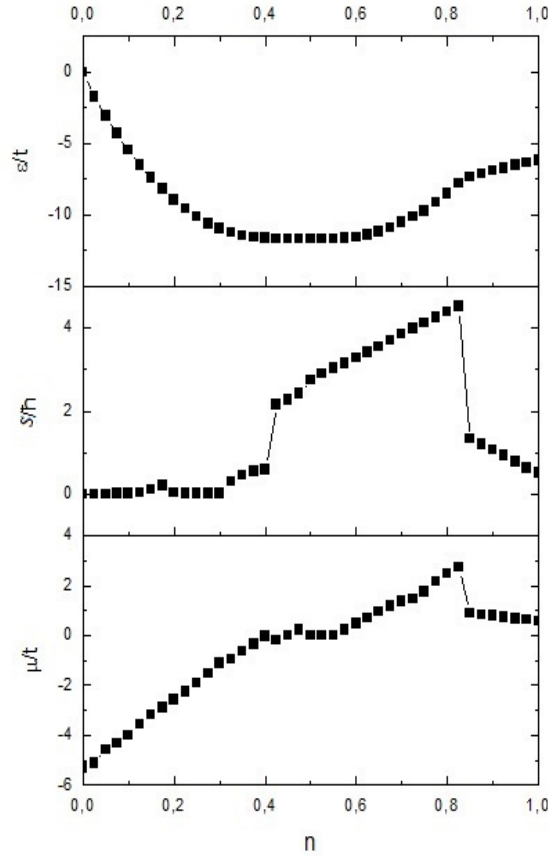


Figura 19 – Gráfico de  $U = 12t$  da energia média por célula unitária  $\varepsilon$  (superior), spin total por célula unitária  $s$  (centro), potencial químico  $\mu$  (inferior), por  $n$  para a cadeia  $A_5B_6$ .

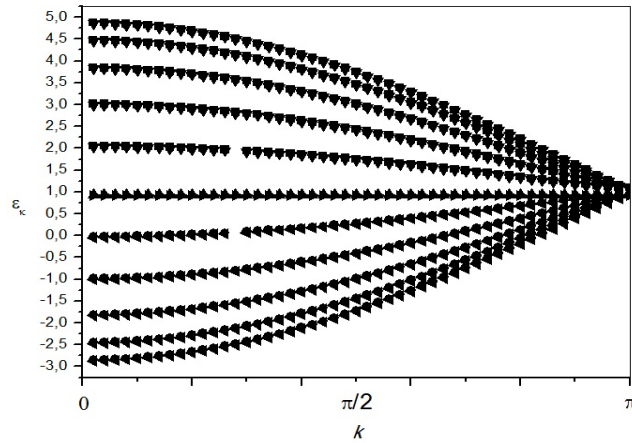


Figura 20 – Espectro de energia para  $U = 4$  e  $n = 0.5$  para a cadeia  $A_5B_6$ .

O mesmo pode ser dito para  $U \gg t$ , neste representado apenas com  $U = 20t$  mas observa-se que é o suficiente para exibir o comportamento do sistema. Neste a fase é predominante FS exceto, novamente, para o *half-filled*. Também é visto um comportamento quase contínuo do potencial químico indicando, mais uma vez, o denso espectro de energias.

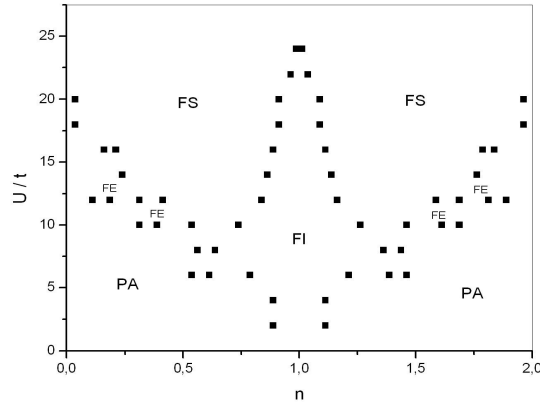


Figura 21 – Diagrama de fases magnéticas: Gráfico do potencial  $U$  pelo número médio de partículas por sítio,  $n$  para a cadeia  $A_5B_6$ .

O diagrama de fases magnéticas para este sistema, representado pela figura 24, pode muito bem representar o diagrama de qualquer sistema  $A_X B_{X+1}$  sem que tenha um erro significativo em nossa análise. Como é visto na figura 25, observa-se que não há variação significativa no diagrama de fases magnéticas com a extensão do tamanho da cadeia. Assim, poderíamos inferir que para valores de  $X$  muito grandes, o diagrama permaneceria o mesmo.

Apesar de os diagramas parecerem idênticos, enfatiza-se que os valores de spin médio por célula unitária diminui com o aumento da cadeia, então se extrapolarmos o diagrama de fases magnéticas para uma cadeia  $A_X B_{X+1}$  onde  $X$  é muito grande, não haverá mais ferrimagnetismo e sim o estado antiferromagnético.



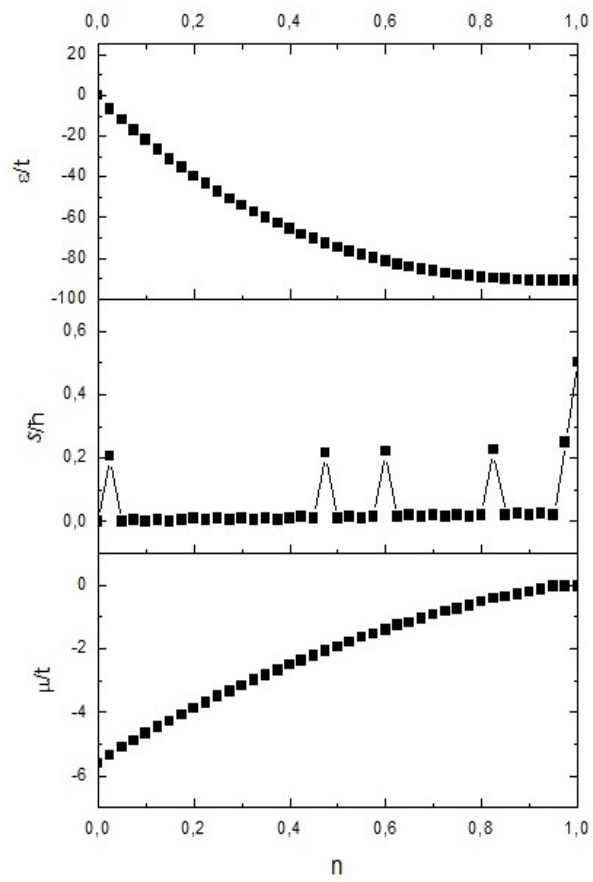


Figura 22 – Gráfico de  $U \rightarrow 0$  da energia média por célula unitária  $\varepsilon$  (superior), spin total por célula unitária  $s$  (centro), potencial químico  $\mu$  (inferior), por  $n$  para  $A_{20}B_{21}$ .

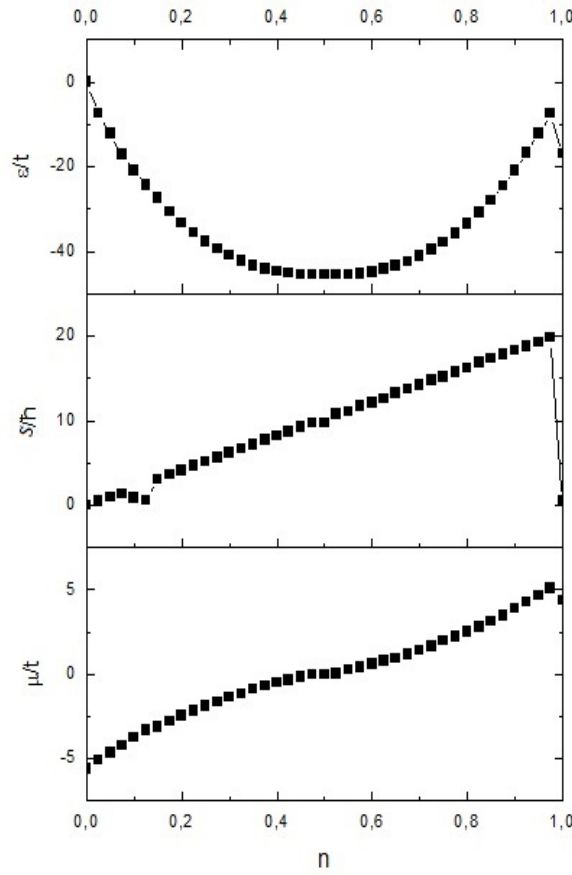


Figura 23 – Gráfico de  $U = 20t$  da energia média por célula unitária  $\varepsilon$  (superior), spin total por célula unitária  $s$  (centro), potencial químico  $\mu$  (inferior), por  $n$  para  $A_{20}B_{21}$ .

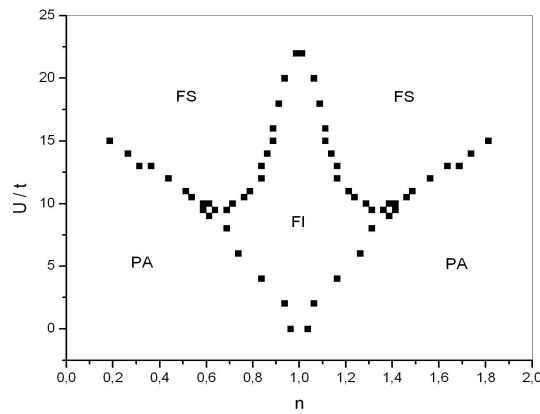


Figura 24 – Diagrama de fases magnéticas: Gráfico do potencial  $U$  pelo número médio de partículas por sítio,  $n$  para a cadeia  $A_{20}B_{21}$ .

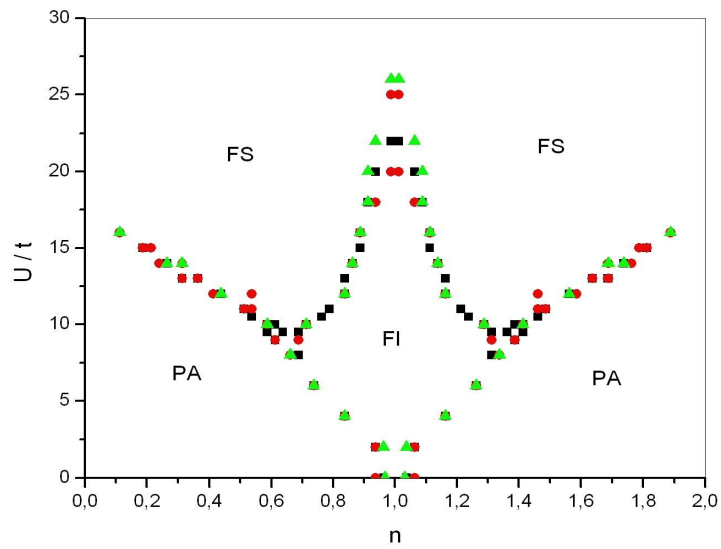


Figura 25 – Diagrama de fases magnéticas: Gráficos de potencial  $U$  pelo número médio de partículas por sítio,  $n$  para as cadeias  $A_{10}B_{11}$  ( $\triangle$ ),  $A_{15}B_{16}$  ( $\circ$ ), e  $A_{20}B_{21}$ , ( $\diamond$ ).

# Conclusões

Utilizando o modelo de Hubbard como base para a obtenção de propriedades fundamentais na caracterização das fases magnéticas do sistema, tomamos como ponto de partida a cadeia  $AB_2$ , efetuamos a análise do diagrama de fases magnéticas onde se observou a comprovação do teorema de Lieb, as transições de fase, o domínio da fase FS e a presença de ferromagnetismo não saturado no estado fundamental além do *half-filled*, sendo observado também o surgimento e desenvolvimento da *flat-band* e dos *gaps* com o aumento do potencial intra-atômico. Foi também observado as bandas de energias para diversos valores de  $n$  em diversos valores de  $U$  e que, através deles, foi possível entender o regime de fases magnéticas.

Assim, efetuamos a generalização do sistema  $AB_2$  para uma cadeia qualquer  $A_X B_{X+1}$ , onde pudemos generalizar as propriedades magnéticas e extrapolá-las para valores de  $X$  muito grandes. Comprovamos o teorema de Lieb para os sistemas estudados em que, mesmo para grandes cadeias, observou-se a presença de ferromagnetismo não saturado, passando de um estado ferrimagnético para um estado antiferromagnético.

Observamos também o comportamento da *flat-band* e do espectro de energia à medida que o sistema se tornava mais complexo. Por fim, analisamos o diagrama de fases dessas cadeias e inferimos como seria o comportamento de uma cadeia muito grande, aproximando de um sistema 2D pois, nesse nosso sistema, tratamos apenas de transições inter-sítio em uma dimensão e, mesmo assim, a extrapolação para o comportamento 2D tornou-se satisfatória.

## Referências

- 1 ROVNER, S. L., Chemical and engineering News, 87(34), p.10 (2009). Citado na página 9.
- 2 YOSHIKAWA, K., Tanaka, K. and Yamabe, T., J. Chem. Phys. 96, 5516 (1992). Citado na página 10.
- 3 SUGAWARA, T., Bandown, S., Kimura K., Iwamura, H. and Itoh, K., J. Am. Chem. Soc., 108, 368 (1986). Citado na página 10.
- 4 TEKI, Y., Takui, T., Itoh, K., Iwamura, H., J. Am. Chem. Soc., 108, 2147 (1986). Citado na página 10.
- 5 SILVESTRE, J., and Hoffmann, R., Inorg. Chem., **24**, 4108, 1985. Citado na página 10.
- 6 ZAIDI, N.A., Giblin, S.R., Terry, I.,and Monkman, A.P., Polymer, **45(16)**, 5683-5689, 2004. Citado na página 10.
- 7 RAJCA, A., Wongsriratanakul, J., and Rajca, S., Science, **(294)**, 1503-1505, 2001. Citado na página 10.
- 8 HUBBARD, J., Proc. R. Soc. London, Ser. A, **276**, 238, 1963. Citado 5 vezes nas páginas 10, 13, 14, 18 e 25.
- 9 LIEB, E. H., Phys. Rev. Lett., **63**, 1201, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 46.
- 10 MACÊDO, A. M. S., Santos, M. C. dos, Coutinho-Filho, M. D.,and Macêdo, C. A., Phys. Rev. Lett., **74**, 1841, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 47.
- 11 RAPOSO, E. P., and Coutinho-Filho, M. D., Phys. Rev. B, **59**, 14384, 1999. Citado na página 10.
- 12 RAPOSO, E. P., and Coutinho-Filho, M. D., Phys. Rev. Lett., **78**, 4853, 1997. Citado na página 10.
- 13 LYRA, M. L., Coutinho-Filho, M. D.,and Nemirosk, A. M., Phys. Rev. B, **48**, 3755, 1993. Citado na página 10.
- 14 LIANG, S. -D., Wang, Z. D., Wang, Q.,and Shen, S. -Q., Phys. Rev. B, **59**, 3321, 1999. Citado na página 10.
- 15 WANG, W. Z., Hu, B.,and Yao, K. L., Phys. Rev. B, **66**, 085101, 2002. Citado na página 10.

- 16 ZHAO, L., and Yao, K. L., J. Phys. Condens. Matter, **12**, 5735, 2000. Citado na página 10.
- 17 WANG, W. Z., and Yao, K. L., Europhys. Lett., **69**, 978, 2005. Citado na página 10.
- 18 MELO, C. P. de, and Azevedo, S. A. F., Phys. Rev. B, **53**, 16258, 1996. Citado na página 10.
- 19 TIAN, G. -S., and Lin, T. -H., Phys. Rev. B, **53**, 8196, 1996. Citado na página 10.
- 20 VITORIANO, C., Coutinho-Filho, M. D., and Raposo, E. P., J. Phys. A, **35**, 9049, 2002. Citado na página 11.
- 21 AUERBACH, A.; "Interacting Electrons and Quantum Magnetism"; Spring-Verlag; Nova York; 1994. Citado na página 19.
- 22 ZUBAREV, D. N., Usp. Fiz. Nauk, **71**, 71, 1960. Citado na página 21.
- 23 ZUBAREV, D.N.; Sov. Phys. Usp. 3 (1960) 320 Citado na página 108.
- 24 TASAKI, H.; Prog. Theor. Phys. 99 (1998) Citado na página 97.
- 25 DUAN, Y. F., Yao, K. L., and Chen, J. S., Phys. Scripta, **65**, 526, 2002. Nenhuma citação no texto.
- 26 COUTINHO-FILHO, M. D. et al., J. Braz.Chem. Soc., **19**, 232, 2008. Nenhuma citação no texto.
- 27 TENÓRIO, A. S. F. et al., Phys. Rev. B, **80**, 054409, 2009. Nenhuma citação no texto.
- 28 TIAN, G. -S., Phys. Rev. B, **63**, 224413, 2001. Nenhuma citação no texto.
- 29 SANTOS, F. dos; "Propriedades Magnéticas de Sistemas de Elétrons Itinerantes em uma cadeia polimérica  $A_X B_{X+1}$ "; Dissertação de mestrao; UFS; 2004. Citado na página 62.
- 30 BLUNDELL, S.; "Magnetism in Condensed Matter"; Oxford University Press; Nova York; 2001. Citado 2 vezes nas páginas 93 e 94.
- 31 BUSCHOW, K.H.J. and BOER, F.R. de; "Physics of Magnetism and Magnetic Materials"; Kluwer Academic Publishers; Nova York; 2004. Citado na página 94.
- 32 DATTA, S.; "The Non-equilibrium Green's Function (NEGF) Formalism: An elementary Introduction"; IEEE; 2002. Citado na página 102.

- 
- 33 MAHAN, G. D.; "Many-particle physics"; 2<sup>o</sup> edição ; Plenum Press; New York; 1993. Citado na página 106.
- 34 SALINAS, S. R. A.; "Introdução à Física Estatística"; Editora da Universidade Federal de São Paulo; São Paulo; 1997. Citado na página 106.
- 35 HAUG, H., Jauho, A.-P., "Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors", Springer, New York, 1996. Citado na página 106.
- 36 FETTER, A. L. e Walecka, J. D., "Quantum Theory of Many-Particle Systems," Dover, New York, 2003. Citado 3 vezes nas páginas 81, 103 e 108.
- 37 KADANOFF, L. P. e Bayn, G.; " Quantum Statistical Mechanics: Green's Function Methods in Equilibrium and Nonequilibrium Problems"; W. A. Benjamin, Inc. New York 1962. Citado na página 102.

# Anexos



## ANEXO A – 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> Quantizações

A evolução temporal de um vetor de estado  $|\Psi(t)\rangle$  é governada pelo operador central na mecânica quântica, o Hamiltoniano  $\hat{H}$ , pela equação de Schrodinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \quad (\text{A.1})$$

Vamos mostrar a evolução dos operadores da 1<sup>o</sup> Quantização para a 2<sup>o</sup> Quantização

### A.1 1<sup>a</sup> Quantização

Consideremos o Hamiltoniano dado na primeira quantização :

$$H = \sum_{k=1}^n T(r_k) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^n V(r_k, r_l) \quad (\text{A.2})$$

Onde T é a energia cinética e V é a energia potencial de interação entre as partículas.  $r_k$  é a posição espacial da partícula k.

A equação de Schrodinger dependente do tempo é dada por:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n; t) = H \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n; t) \quad (\text{A.3})$$

A função de onda para um sistema de N partículas pode ser construída de qualquer base ortonormal de uma única partícula:

$$\sum_{\nu} \Psi_{\nu}^*(r') \Psi_{\nu}(r) = \delta(r - r') \quad \int dr \Psi_{\nu}^*(r') \Psi_{\nu'}(r) = \delta_{\nu, \nu'}$$

podemos definir a função de estado de N - partículas  $A_{\nu_1}(r_2, r_3, \dots, r_N)$  como:

$$A_{\nu_1}(r_2, r_3, \dots, r_N) = \int dr_1 \Psi_{\nu_1}^*(r_1) \Psi(r_1 \dots r_N)$$

que pode ser invertido na forma:

$$\sum_{\nu_1} \Psi_{\nu_1}(\tilde{r}_1) A_{\nu_1}(r_2, r_3, \dots, r_N) = \sum_{\nu_1} \Psi_{\nu_1}(\tilde{r}_1) \int dr_1 \Psi_{\nu_1}^*(r_1) \Psi(r_1 \dots r_N) = \int dr_1 \delta(r_1 - \tilde{r}_1) \Psi(r_1 \dots r_N)$$

ou seja,

$$\Psi(r_1 \dots r_N) = \sum_{\nu_1} \Psi_{\nu_1}(r_1) A_{\nu_1}(r_2, r_3, \dots, r_N)$$

da mesma forma:

$$A_{\nu_1, \nu_2}(r_3, r_4, \dots, r_N) = \int dr_2 \Psi_{\nu_2}^*(r_2) \Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \int dr_2 \Psi_{\nu_2}^*(r_2) \sum_{\nu_1} \Psi_{\nu_1}(r_1) A_{\nu_1}(r_2, r_3, \dots, r_N)$$

$$A_{\nu_1, \nu_2}(r_3, r_4, \dots, r_N) = \sum_{\nu_1} \Psi_{\nu_1}(r_1) \int dr_2 \Psi_{\nu_2}^*(r_2) A_{\nu_1}(r_2, r_3, \dots, r_N)$$

e assim,

$$\begin{aligned} \sum_{\nu_2, \nu_2} \Psi_{\nu_2}(\tilde{r}_2) \Psi_{\nu_1}(r_1) A_{\nu_1, \nu_2}(r_3, r_4, \dots, r_N) &= \sum_{\nu_1, \nu_2} \Psi_{\nu_1}(r_1) \int dr_2 \Psi_{\nu_2}(\tilde{r}_2) \Psi_{\nu_2}^*(r_2) A_{\nu_1}(r_2, r_3, \dots, r_N) \\ &= \sum_{\nu_1, \nu_2} \Psi_{\nu_1}(r_1) \int dr_2 \delta(r_2 - \tilde{r}_2) A_{\nu_1}(r_2, r_3, \dots, r_N) = \sum_{\nu_1} \Psi_{\nu_1}(r_1) A_{\nu_1}(\tilde{r}_2, r_3, \dots, r_N) \end{aligned}$$

Novamente:

$$\sum_{\nu_1} \Psi_{\nu_1}(r_1) A_{\nu_1}(\tilde{r}_2, r_3, \dots, r_N) = \Psi(r_1, \tilde{r}_2 \dots r_N) = \sum_{\nu_2, \nu_2} \Psi_{\nu_2}(\tilde{r}_2) \Psi_{\nu_1}(r_1) A_{\nu_1, \nu_2}(r_3, r_4, \dots, r_N)$$

ou

$$\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \sum_{\nu_2, \nu_2} \Psi_{\nu_2}(r_2) \Psi_{\nu_1}(r_1) A_{\nu_1, \nu_2}(r_3, r_4, \dots, r_N)$$

para o n-ésimo termo:

$$\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \sum_{\nu_2, \nu_2, \dots, \nu_N} A_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_N} \Psi_{\nu_1}(r_1) \Psi_{\nu_2}(r_2) \dots \Psi_{\nu_N}(r_N)$$

Assim, com a dependencia temporal, a função de onda pode ser escrita como:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n; t) = \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n} A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) [\psi_{\nu_1}(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}(r_2) \dots \psi_{\nu_n}(r_n)] \quad (\text{A.4})$$

Por Fetter e Waleka ((36)):

" $\nu_i$  representa um conjunto completo de números quânticos de uma única partícula. Por exemplo,  $\nu_i$  denota o momento linear  $p$  para um sistema de bósons sem spin em uma caixa, ou o campo elétrico  $E$ , a densidade de corrente  $J$ , e a magnetização  $M$  para um conjunto de partículas em um campo central, ou  $p$ , e o spin  $s_z$  para um sistema homogêneo

de férmions, e assim por diante. É conveniente imaginar que este conjunto infinito de números quânticos é ordenado  $(1, 2, 3, \dots, r, s, t, \dots, \infty)$  e que  $\nu_i$  roda neste conjunto de auto valores"

Assim,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n; t) &= i\hbar \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n} [\psi_{\nu_1}(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}(r_2) \dots \psi_{\nu_n}(r_n)] \frac{\partial}{\partial t} A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) \\ &= H \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n} A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) [\psi_{\nu_1}(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}(r_2) \dots \psi_{\nu_n}(r_n)] \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Multiplicando a equação acima pelo adjunto  $\psi_{\nu'_1}^\dagger(r_1) \cdot \psi_{\nu'_2}^\dagger(r_2) \dots \psi_{\nu'_n}^\dagger(r_n)$  e integrando em  $d\tau$ :

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n} \int d\tau [\psi_{\nu'_1}^\dagger(r_1) \cdot \psi_{\nu'_2}^\dagger(r_2) \dots \psi_{\nu'_n}^\dagger(r_n)] [\psi_{\nu_1}(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}(r_2) \dots \psi_{\nu_n}(r_n)] \frac{\partial}{\partial t} A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) = \\ = \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n} \int d\tau [\psi_{\nu'_1}^\dagger(r_1) \cdot \psi_{\nu'_2}^\dagger(r_2) \dots \psi_{\nu'_n}^\dagger(r_n)] H [A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) [\psi_{\nu_1}(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}(r_2) \dots \psi_{\nu_n}(r_n)]] \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Integrando o termo da esquerda temos:

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n} \int d\tau [\psi_{\nu'_1}^\dagger(r_1) \cdot \psi_{\nu'_2}^\dagger(r_2) \dots \psi_{\nu'_n}^\dagger(r_n)] [\psi_{\nu_1}(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}(r_2) \dots \psi_{\nu_n}(r_n)] \frac{\partial}{\partial t} A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) = \\ i\hbar \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n} \left( \prod_{i=1}^n \int dr_i \right) [\psi_{\nu'_1}^\dagger(r_1) \cdot \psi_{\nu'_2}^\dagger(r_2) \dots \psi_{\nu'_n}^\dagger(r_n)] [\psi_{\nu_1}(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}(r_2) \dots \psi_{\nu_n}(r_n)] \frac{\partial}{\partial t} A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) = \\ i\hbar \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n} \delta_{\nu'_1, \nu_1} \cdot \delta_{\nu'_2, \nu_2} \dots \delta_{\nu'_n, \nu_n} \frac{\partial}{\partial t} A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

E o termo da direita:

$$\begin{aligned} \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n} \left( \prod_{i=1}^n \int dr_i \right) [\psi_{\nu'_1}^\dagger(r_1) \cdot \psi_{\nu'_2}^\dagger(r_2) \dots \psi_{\nu'_n}^\dagger(r_n)] H [A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) [\psi_{\nu_1}(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}(r_2) \dots \psi_{\nu_n}(r_n)]] = \\ \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n} A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) \left( \prod_{i=1}^n \int dr_i \right) [\psi_{\nu'_1}^\dagger(r_1) \cdot \psi_{\nu'_2}^\dagger(r_2) \dots \psi_{\nu'_n}^\dagger(r_n)] \\ \cdot \left[ \sum_{k=1}^n T(r_k) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^n V(r_k, r_l) \right] [\psi_{\nu_1}(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}(r_2) \dots \psi_{\nu_n}(r_n)] = \\ \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n} A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) \left[ \left( \prod_{i=1}^n \int dr_i \right) [\psi_{\nu'_1}^\dagger(r_1) \cdot \psi_{\nu'_2}^\dagger(r_2) \dots \psi_{\nu'_n}^\dagger(r_n)] \sum_{k=1}^n T(r_k) [\psi_{\nu_1}(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}(r_2) \dots \psi_{\nu_n}(r_n)] + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left( \prod_{i=1}^n \int dr_i \right) [\psi_{\nu'_1}^\dagger(r_1) \cdot \psi_{\nu'_2}^\dagger(r_2) \dots \psi_{\nu'_n}^\dagger(r_n)] \sum_{k \neq l=1}^n V(r_k, r_l) [\psi_{\nu_1}(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}(r_2) \dots \psi_{\nu_n}(r_n)] \right] = \end{aligned}$$

Depois de alguma algebra,

$$\begin{aligned}
&= \sum_w A(\nu_1, \dots, \nu_{k-1}, w, \nu_{k+1}, \dots, \nu_n; t) \sum_{k=1}^n \int dr_k \psi_{\nu'_k}^\dagger(r_k) \cdot T(r_k) \cdot \psi_w(r_k) + \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{w, w'} A(\nu_1, \dots, \nu_{k-1}, w, \nu_{k+1}, \dots, \nu_{l-1}, w', \nu_{l+1}, \dots, \nu_n; t) \cdot \\
&\quad \cdot \sum_{k \neq l=1}^n \int dr_k \psi_{\nu'_k}^\dagger(r_k) \psi_{\nu'_l}^\dagger(r_l) \cdot V(r_k, r_l) \cdot \psi_{w'}(r_l) \psi_w(r_k)
\end{aligned} \tag{A.8}$$

Assim,

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) &= \sum_w A(\nu_1, \dots, \nu_{k-1}, w, \nu_{k+1}, \dots, \nu_n; t) \cdot \\
&\quad \cdot \sum_{k=1}^n \int dr_k \psi_{\nu'_k}^\dagger(r_k) \cdot T(r_k) \cdot \psi_w(r_k) + \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{w, w'} A(\nu_1, \dots, \nu_{k-1}, w, \nu_{k+1}, \dots, \nu_{l-1}, w', \nu_{l+1}, \dots, \nu_n; t) \cdot \\
&\quad \cdot \sum_{k \neq l=1}^n \int dr_k \psi_{\nu'_k}^\dagger(r_k) \psi_{\nu'_l}^\dagger(r_l) \cdot V(r_k, r_l) \cdot \psi_{w'}(r_l) \psi_w(r_k)
\end{aligned} \tag{A.9}$$

Observando  $A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t)$ , sendo  $\nu_i$  o  $n^\circ$  quântico da partícula  $i$ . Se este  $\nu_i$  ocorre para outras partículas, digamos  $n_i$  partículas, pode-se escrever:

$$A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) = \bar{A}(n_1, n_2, \dots, n_\infty; t)$$

Como:

$$\begin{aligned}
\int \Psi^\dagger \Psi d\tau &= 1 \Rightarrow \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n} A^*(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) \\
&\quad \left( \prod_{i=1}^n \int dr_i \right) [\psi_{\nu_1}^\dagger(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}^\dagger(r_2) \dots \psi_{\nu_n}^\dagger(r_n)] [\psi_{\nu_1}(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}(r_2) \dots \psi_{\nu_n}(r_n)] = 1 \\
\sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n} |A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t)|^2 &= 1 \Rightarrow \sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} |\bar{A}(n_1, n_2, \dots, n_\infty; t)|^2 \sum_{\frac{(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n)}{(n_1, n_2, \dots, n_\infty)}} = 1
\end{aligned}$$

Assim,

$$\sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} |\bar{A}(n_1, n_2, \dots, n_\infty; t)|^2 \left( \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_\infty!} \right) = 1 \tag{A.10}$$

Usando a notação de Dirac:

$$\sum_{k=1}^n \int dr_k \psi_{\nu_k}^\dagger(r_k) T(r_k) \psi_w(r_k) = \sum_{k=1}^n \langle \nu_k | T | w \rangle$$

e

$$\sum_{k \neq l=1}^n \int dr_k dr_l \psi_{\nu_k}^\dagger(r_k) \psi_{\nu_l}^\dagger(r_l) V(r_k, r_l) \psi_{w'}(r_l) \psi_w(r_k) = \sum_{k \neq l=1}^n \langle \nu_k \nu_l | V | w' w \rangle \quad (\text{A.11})$$

Podemos observar que  $A(\nu_1, \dots, \nu_{k-1}, w, \nu_{k+1}, \dots, \nu_n; t) \Rightarrow \bar{A}(n_1, \dots, n_{k-1}, n_k - 1, \dots, n_w + 1, n_{w+1}, \dots, n_\infty; t)$  evidenciando que o estado  $k$  perde uma partícula a qual foi recebida pelo estado  $w$ .

Observando também a veracidade das relações :

$$\sum_{k=1}^n \nu_k = \sum_{\nu} n_{\nu} \nu \quad \sum_k \nu_k \sum_l \nu_l = \sum_{\nu, \nu'} n_{\nu} (n_{\nu'} - \delta_{\nu, \nu'})$$

Assim, teremos:

$$\begin{aligned} & \sum_w A(\nu_1, \dots, \nu_{k-1}, w, \nu_{k+1}, \dots, \nu_n; t) \sum_{k=1}^n \int dr_k \psi_{\nu_k}^\dagger(r_k) T(r_k) \psi_w(r_k) \\ & \sum_w A(\nu_1, \dots, \nu_{k-1}, w, \nu_{k+1}, \dots, \nu_n; t) \sum_{k=1}^n \langle \nu_k | T | w \rangle \Rightarrow \\ & \sum_{\nu} \sum_w n_{\nu} \bar{A}(n_1, \dots, n_{k-1}, n_k - 1, \dots, n_w + 1, n_{w+1}, \dots, n_\infty; t) \langle \nu | T | w \rangle = \\ & \sum_{i,j} n_i \bar{A}(n_1, \dots, n_{i-1}, n_i - 1, \dots, n_j + 1, n_{j+1}, \dots, n_\infty; t) \langle i | T | j \rangle \end{aligned}$$

Considerando também:

$$\begin{aligned} & |\bar{A}(n_1, n_2, \dots, n_\infty; t)|^2 \left( \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_\infty!} \right) = |f(n_1, n_2, \dots, n_\infty; t)|^2 \Rightarrow \\ & f(n_1, n_2, \dots, n_\infty; t) = \bar{A}(n_1, n_2, \dots, n_\infty; t) \left( \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_\infty!} \right)^{-\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Por conseguinte, para a energia cinética

$$\begin{aligned} & \sum_{i,j} n_i f(n_1, \dots, n_{i-1}, n_i - 1, \dots, n_j + 1, n_{j+1}, \dots, n_\infty; t) \cdot \\ & \cdot \left( \frac{n_1! \dots n_i! \dots n_j! \dots n_\infty!}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{n_j + 1}{n_i} \right)^{\frac{1}{2}} \langle i | T | j \rangle \end{aligned}$$

A função de onda original pode ser escrita como segue:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n; t) = \sum_{\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t} A(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_n; t) [\psi_{\nu_1}(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}(r_2) \dots \psi_{\nu_n}(r_n)] =$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} \bar{A}(n_1, \dots, n_\infty; t) \sum_{\substack{\nu_1, \dots, \nu_n \\ (n_1, \dots, n_\infty)}} [\psi_{\nu_1}(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}(r_2) \dots \psi_{\nu_n}(r_n)] = \\
&= \sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} f(n_1, \dots, n_\infty; t) \left( \frac{N!}{n_1! \dots n_\infty!} \right)^{-\frac{1}{2}} \sum_{\substack{\nu_1, \dots, \nu_n \\ (n_1, \dots, n_\infty)}} [\psi_{\nu_1}(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}(r_2) \dots \psi_{\nu_n}(r_n)] = \quad (A.12)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} f(n_1, \dots, n_\infty; t) \varphi(r_1, \dots, r_n) \Rightarrow \\
\varphi(r_1, \dots, r_n) &= \left( \frac{n_1! \dots n_\infty!}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\substack{\nu_1, \dots, \nu_n \\ (n_1, \dots, n_\infty)}} [\psi_{\nu_1}(r_1) \cdot \psi_{\nu_2}(r_2) \dots \psi_{\nu_n}(r_n)] = \quad (A.13)
\end{aligned}$$

Agora para a energia potencial:

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2} \sum_{w, w'} A(\nu_1, \dots, \nu_{k-1}, w, \nu_{k+1}, \dots, \nu_{l-1}, w', \nu_{l+1}, \dots, \nu_n; t) \cdot \\
&\cdot \sum_{k \neq l=1}^n \int dr_k \psi_{\nu'_k}^\dagger(r_k) \psi_{\nu'_l}^\dagger(r_l) \cdot V(r_k, r_l) \cdot \psi_{w'}(r_l) \psi_w(r_k) = \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} f(n_1, \dots, n_{i-1}, n_i - 1, \dots, n_k + 1, n_{k+1}, \dots, n_{j-1}, n_j - 1, \dots, n_l + 1, n_{l+1}, \dots, n_\infty; t) \cdot \\
&\cdot \left( \frac{n_1! \dots n_i! \dots n_j! \dots n_k! \dots n_l! \dots n_\infty!}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{(n_k + 1) \cdot (n_l + 1)}{n_i \cdot n_j} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot n_i(n_j - \delta_{i,j}) \langle ij|V|l, k \rangle
\end{aligned}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [f(n_1, n_2, \dots, n_\infty; t)] &= \sum_{i,j} n_i \left( \frac{n_j + 1}{n_i} \right)^{\frac{1}{2}} f(n_1, \dots, n_{i-1}, n_i - 1, \dots, n_j + 1, n_{j+1}, \dots, n_\infty; t) \langle i|T|j \rangle + \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} f(n_1, \dots, n_{i-1}, n_i - 1, \dots, n_k + 1, n_{k+1}, \dots, n_{j-1}, n_j - 1, \dots, n_l + 1, n_{l+1}, \dots, n_\infty; t) \cdot \\
&\cdot \left( \frac{(n_k + 1) \cdot (n_l + 1)}{n_i \cdot n_j} \right)^{\frac{1}{2}} n_i(n_j - \delta_{i,j}) \langle ij|V|l, k \rangle
\end{aligned}$$

## A.2 2ª Quantização

Consideremos agora vetores de estados arbitrários independentes do tempo:

$$|n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle$$

queremos que sua base seja ortonormal, assim,

$$\langle n'_1, n'_2, \dots, n'_\infty | n_1, n_2, \dots, n_\infty \rangle = \delta_{n'_1, n_1} \cdot \delta_{n'_2, n_2} \dots \delta_{n'_\infty, n_\infty}$$

indicando a ortogonalidade e

$$\sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} |n'_1, n'_2, \dots, n'_\infty\rangle \langle n_1, n_2, \dots, n_\infty| = 1$$

indicando a completeza.

Onde a função delta de Kronecker para variáveis discretas:

$$\delta_{n_1, n'_1} = \begin{cases} 1, & \text{para } n_1 = n'_1 \\ 0, & \text{para } n_1 \neq n'_1 \end{cases} \quad (\text{A.14})$$

Podemos usar,

$$|n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle = |n_1\rangle \cdot |n_2\rangle \dots |n_\infty\rangle$$

os quais indicam o  $n^\circ$  de ocupação em cada estado.

assim,

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} f(n_1, n_2, \dots, n_\infty; t) |n_1\rangle \cdot |n_2\rangle \dots |n_\infty\rangle \quad (\text{A.15})$$

semelhante a equação de onda da eq.(A.12).

Assim, a equação de Schrodinger torna-se para  $i \neq j \neq k \neq l$ :

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle &= i\hbar |n_1\rangle \cdot |n_2\rangle \dots |n_\infty\rangle \frac{\partial}{\partial t} \sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} f(n_1, n_2, \dots, n_\infty; t) = \\ &\sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} \sum_{i \neq j} ((n_j + 1)n_i)^{\frac{1}{2}} f(n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_j + 1, \dots, n_\infty; t) \langle i|T|j\rangle |n_1\rangle \cdot |n_2\rangle \dots |n_\infty\rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} \sum_{i \neq j \neq k \neq l} f(n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_k + 1, \dots, n_j - 1, \dots, n_l + 1, \dots, n_\infty; t) \cdot \\ &\cdot ((n_k + 1) \cdot (n_l + 1)n_i \cdot n_j)^{\frac{1}{2}} \langle i, j|V|l, k\rangle |n_1\rangle \cdot |n_2\rangle \dots |n_\infty\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Realizando a transformação  $n_i - 1 = n'_i$ ;  $n_j + 1 = n'_j$  e  $n_k = n'_k$  para a energia cinetica e  $n_i - 1 = n'_i$ ;  $n_j - 1 = n'_j$ ;  $n_k + 1 = n'_k$ ;  $n_l - 1 = n'_l$  e  $n_g = n'_g$  para a energia potencial:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle &= \sum_{n'_1, n'_2, \dots, n'_\infty} \sum_{i \neq j} ((n'_i + 1)n'_j)^{\frac{1}{2}} f(n'_1, \dots, n'_i, \dots, n'_j, \dots, n'_\infty; t) \langle i|T|j\rangle \cdot \\ &\cdot (|n'_1\rangle \dots |n'_i + 1\rangle \dots |n'_j - 1\rangle \dots |n'_\infty\rangle) + \frac{1}{2} \sum_{n'_1, n'_2, \dots, n'_\infty} \sum_{i \neq j \neq k \neq l} f(n'_1, \dots, n'_i, \dots, n'_k, \dots, n'_j, \dots, n'_l, \dots, n'_\infty; t) \cdot \\ &\cdot ((n'_i + 1) \cdot (n'_j + 1)n'_k \cdot n'_l)^{\frac{1}{2}} \langle i, j|V|l, k\rangle (|n'_1\rangle \dots |n'_i + 1\rangle \dots |n'_j + 1\rangle \dots |n'_k - 1\rangle \dots |n'_l - 1\rangle \dots |n'_\infty\rangle) \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

### A.3 Bósons, Férmions e operadores de Criação e Aniquilação

Considerando que na mecânica Quântica, não podemos conhecer o momento e a posição simultaneamente de uma partícula, tornando assim, as partículas indistinguíveis entre si.

Sobre a indistinguibilidade entre as partículas:

"Uma diferença fundamental entre a mecânica clássica e a quântica consiste na indistinguibilidade das partículas idênticas, i.e., partículas caracterizadas pelos mesmos números quânticos como massa, carga e spin. Na mecânica clássica cada partícula pode ser equipada com um marcador identificando-a sem influenciar seu comportamento. Assim cada partícula em um grupo de partículas idênticas pode ser identificada. O que não ocorre na mecânica quântica onde não é possível marcar uma partícula sem influenciar seu estado físico. Da indistinguibilidade das partículas segue que se duas partículas permutam seus estados quânticos, a função de onda do estado correspondente pode diferir no máximo da função de onda original por um pré-fator simples  $\lambda$ , se as mesmas duas coordenadas são novamente intercambiadas em um segundo tempo, terminamos com a mesma função de estado exata,

$$\psi_{\nu_1}(r_1)\dots\psi_{\nu_i}(r_i)\dots\psi_{\nu_j}(r_j)\dots\psi_{\nu_\infty}(r_\infty) = \lambda\psi_{\nu_1}(r_1)\dots\psi_{\nu_j}(r_j)\dots\psi_{\nu_i}(r_i)\dots\psi_{\nu_\infty}(r_\infty)$$

$$\psi_{\nu_1}(r_1)\dots\psi_{\nu_i}(r_i)\dots\psi_{\nu_j}(r_j)\dots\psi_{\nu_\infty}(r_\infty) = \lambda^2\psi_{\nu_1}(r_1)\dots\psi_{\nu_i}(r_i)\dots\psi_{\nu_j}(r_j)\dots\psi_{\nu_\infty}(r_\infty)$$

Concluí-se então que  $\lambda^2 = 1$  ou  $\lambda = \pm 1$ :

$$\psi_{\nu_1}(r_1)\dots\psi_{\nu_i}(r_i)\dots\psi_{\nu_j}(r_j)\dots\psi_{\nu_\infty}(r_\infty) = \pm\psi_{\nu_1}(r_1)\dots\psi_{\nu_j}(r_j)\dots\psi_{\nu_i}(r_i)\dots\psi_{\nu_\infty}(r_\infty)$$

onde o sinal positivo indica que as partículas são bósons e o sinal negativo indicam férmions. Para férmions domina o princípio de exclusão de Pauli que declara que dois férmions não podem ocupar o mesmo conjunto de números quânticos." (H. Bruus, K. Flensberg, 2004, pág. 6)

**Para bósons**, a função da eq. (A.13), pode ser escrita como, por exemplo, para um sistema de 3 partículas onde duas partículas estão no estado  $\nu_2 = \beta$  e uma partícula esta no estado  $\nu_1 = \alpha$ :

$$\varphi(r_1, r_2, r_3) = \left( \frac{1!2!0!\dots 0!}{3!} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\substack{\alpha, \beta, \alpha \\ (1, 2, 0, \dots, 0)}} [\psi_\alpha(r_1) \cdot \psi_\beta(r_2) \psi_\alpha(r_3)] =$$

$$\left( \frac{1}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \{ [\psi_\alpha(r_1) \cdot \psi_\beta(r_2) \psi_\alpha(r_3)] + [\psi_\alpha(r_1) \cdot \psi_\alpha(r_2) \psi_\beta(r_3)] + [\psi_\beta(r_1) \cdot \psi_\alpha(r_2) \psi_\alpha(r_3)] \}$$

Conhecendo agora os operadores de Criação e Aniquilação para Bósons:



Considere  $\hat{b}_\nu^\dagger$  e  $\hat{b}_\nu$ , os operadores de criação e destruição do estado  $\nu$  respectivamente. Eles satisfazem as seguintes regras de comutação :

$$\begin{aligned} [\hat{b}_\nu, \hat{b}_{\nu'}^\dagger] &= \delta_{\nu, \nu'} & [\hat{b}_\nu^\dagger, \hat{b}_\nu^\dagger] &= [\hat{b}_\nu, \hat{b}_\nu] = 0 & \hat{b}_\nu^\dagger \hat{b}_\nu |n_\nu\rangle &= n_\nu |n_\nu\rangle \\ \hat{b}_\nu^\dagger |n_\nu\rangle &= (n_\nu + 1)^{\frac{1}{2}} |n_\nu + 1\rangle & \hat{b}_\nu |n_\nu\rangle &= (n_\nu)^{\frac{1}{2}} |n_\nu - 1\rangle \end{aligned}$$

Aplicando estas relações na equação de Schrodinger [eq. (A.17)], temos:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle &= \sum_{n'_1, n'_2, \dots, n'_\infty} \sum_{i \neq j} f(n'_1, \dots, n'_i, \dots, n'_j, \dots, n'_\infty; t) \hat{b}_i^\dagger \langle i|T|j\rangle \hat{b}_j. \\ &\cdot (|n'_1\rangle \dots |n'_i\rangle \dots |n'_j\rangle \dots |n'_\infty\rangle) + \frac{1}{2} \sum_{n'_1, n'_2, \dots, n'_\infty} \sum_{i \neq j \neq k \neq l} f(n'_1, \dots, n'_i, \dots, n'_k, \dots, n'_j, \dots, n'_l, \dots, n'_\infty; t). \\ &\cdot \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_i^\dagger \langle i, j|V|l, k\rangle \hat{b}_l \hat{b}_k (|n'_1\rangle \dots |n'_i\rangle \dots |n'_j\rangle \dots |n'_k\rangle \dots |n'_l\rangle \dots |n'_\infty\rangle) \end{aligned}$$

ou seja:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \left[ \sum_{i \neq j} \hat{b}_i^\dagger \langle i|T|j\rangle \hat{b}_j + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_i^\dagger \langle i, j|V|l, k\rangle \hat{b}_l \hat{b}_k \right] |\Psi(t)\rangle \quad (\text{A.18})$$

o que nos diz:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle &= \hat{H} |\Psi(t)\rangle \Rightarrow \\ \hat{H} &= \left[ \sum_{i \neq j} \hat{b}_i^\dagger \langle i|T|j\rangle \hat{b}_j + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_i^\dagger \langle i, j|V|l, k\rangle \hat{b}_l \hat{b}_k \right] \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

**Para Férmions**, rege o princípio de exclusão de Pauli o qual nos fala que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado energético (eles não podem ter o mesmo conjunto de estados quânticos). Assim,  $n_i = 0$  ou  $n_i = 1$ , ou seja:

Pelo princípio da indistinguibilidade das partículas, temos:

$$\psi_{\nu_1}(r_1) \dots \psi_{\nu_i}(r_i) \dots \psi_{\nu_j}(r_j) \dots \psi_{\nu_\infty}(r_\infty) = -\psi_{\nu_1}(r_1) \dots \psi_{\nu_j}(r_j) \dots \psi_{\nu_i}(r_i) \dots \psi_{\nu_\infty}(r_\infty)$$

dessa vez, a função da eq. (A.13) para  $n$  partículas, pode ser escrita como

$$\varphi(r_1, \dots, r_n) = \left( \frac{1}{n!} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(r_1) & \dots & \psi_{\nu_1}(r_n) \\ \psi_{\nu_2}(r_1) & \dots & \psi_{\nu_2}(r_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_{\nu_n}(r_1) & \dots & \psi_{\nu_n}(r_n) \end{vmatrix}_-$$

Este determinante é conhecido como determinante de Slater.

Conhecendo agora os operadores de Criação e Aniquilação para Férmions:

Considere  $a_\nu^\dagger$  e  $a_\nu$ , os operadores de criação e destruição do estado  $\nu$  respectivamente. Eles satisfazem as seguintes regras de comutação :

$$\begin{aligned}\{\hat{a}_{\nu'}, \hat{a}_\nu^\dagger\} &= \delta_{\nu, \nu'} & \{\hat{a}_\nu, \hat{a}_\nu\} &= \{\hat{a}_\nu^\dagger, \hat{a}_\nu^\dagger\} = 0 \\ \hat{a}_\nu |0\rangle &= 0 & \hat{a}_\nu |1\rangle &= |0\rangle \\ \hat{a}_\nu^\dagger |0\rangle &= |1\rangle & \hat{a}_\nu^\dagger |1\rangle &= 0\end{aligned}\tag{A.20}$$

onde

$$\{\hat{A}, \hat{B}\} = [\hat{A}, \hat{B}]_+ = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$$

pelo princípio de exclusão de Pauli:

$$\hat{a}_\nu^2 = (\hat{a}_\nu^\dagger)^2 = 0 \Leftrightarrow \hat{a}_\nu^2 |1\rangle = (\hat{a}_\nu^\dagger)^2 |0\rangle = 0\tag{A.21}$$

também:

$$\hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_\nu |1\rangle = \hat{a}_\nu^\dagger |0\rangle = |1\rangle \Rightarrow \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_\nu = 1$$

$$\hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_\nu |0\rangle = 0 \Rightarrow \hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_\nu = 0$$

$$\hat{a}_\nu \hat{a}_\nu^\dagger |0\rangle = \hat{a}_\nu |1\rangle = |0\rangle \Rightarrow \hat{a}_\nu \hat{a}_\nu^\dagger = 1$$

$$\hat{a}_\nu \hat{a}_\nu^\dagger |1\rangle = 0 \Rightarrow \hat{a}_\nu \hat{a}_\nu^\dagger = 0$$

Portanto  $\hat{a}_\nu \hat{a}_\nu^\dagger$  e  $\hat{a}_\nu^\dagger \hat{a}_\nu$  são iguais a zero ou 1, ou seja, ao número de partículas ocupando um estado quântico.

Assim,

$$|n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle = |n_1\rangle \cdot |n_2\rangle \dots |n_\infty\rangle$$

como  $|n_i\rangle$  só podem ser  $|0\rangle$  ou  $|1\rangle$ :

$$|n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle = (\hat{a}_1^\dagger)^{n_1} |0\rangle \cdot (\hat{a}_2^\dagger)^{n_2} |0\rangle \dots (\hat{a}_\infty^\dagger)^{n_\infty} |0\rangle =$$

$$= \left[ (\hat{a}_1^\dagger)^{n_1} \cdot (\hat{a}_2^\dagger)^{n_2} \dots (\hat{a}_\infty^\dagger)^{n_\infty} \right] |0\rangle$$

Consequentemente,

$$\hat{a}_i |n_1, \dots, n_i, \dots, n_\infty\rangle = (-1)^S \left[ (\hat{a}_1^\dagger)^{n_1} \cdot (\hat{a}_2^\dagger)^{n_2} \dots \hat{a}_i (\hat{a}_i^\dagger)^{n_i} \dots (\hat{a}_\infty^\dagger)^{n_\infty} \right] |0\rangle$$

se  $n_i = 0$ :  $\hat{a}_i |n_1, \dots, n_i, \dots, n_\infty\rangle = 0$ ;

se  $n_i = 1$ :

$$\hat{a}_i |n_1, \dots, n_i, \dots, n_\infty\rangle = (-1)^S \left[ (\hat{a}_1^\dagger)^{n_1} \cdot (\hat{a}_2^\dagger)^{n_2} \dots \hat{1}_i \dots (\hat{a}_\infty^\dagger)^{n_\infty} \right] |0\rangle$$

onde

$$S = \sum_{j=1}^{i-1} n_j$$

para o operador de criação :

$$\hat{a}_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots, n_\infty\rangle = (-1)^S \left[ (\hat{a}_1^\dagger)^{n_1} \cdot (\hat{a}_2^\dagger)^{n_2} \dots \hat{a}_i^\dagger (\hat{a}_i^\dagger)^{n_i} \dots (\hat{a}_\infty^\dagger)^{n_\infty} \right] |0\rangle$$

se  $n_i = 1$ :  $\hat{a}_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots, n_\infty\rangle = 0$ ;

se  $n_i = 0$ :

$$\hat{a}_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots, n_\infty\rangle = (-1)^S \left[ (\hat{a}_1^\dagger)^{n_1} \cdot (\hat{a}_2^\dagger)^{n_2} \dots \hat{a}_i^\dagger \dots (\hat{a}_\infty^\dagger)^{n_\infty} \right] |0\rangle$$

Assim,

$$\hat{a}_i |n_1, \dots, n_i, \dots, n_\infty\rangle = (-1)^S |n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_\infty\rangle = (-1)^S (n_i)^{\frac{1}{2}} |n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_\infty\rangle$$

se  $n_i = 1$ . E

$$\hat{a}_i^\dagger |n_1, \dots, n_i, \dots, n_\infty\rangle = (-1)^S |n_1, \dots, n_i + 1, \dots, n_\infty\rangle = (-1)^S (n_i + 1)^{\frac{1}{2}} |n_1, \dots, n_i + 1, \dots, n_\infty\rangle \quad (\text{A.22})$$

se  $n_i = 0$ .

Observando o termo da energia cinética da equação (A.16):

$$\sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} \sum_{i \neq j} ((n_j + 1) n_i)^{\frac{1}{2}} f(n_1, \dots, n_i - 1, \dots, n_j + 1, \dots, n_\infty; t) \langle i | T | j \rangle |n_1\rangle \cdot |n_2\rangle \dots |n_\infty\rangle +$$

Pode ser visto que o estado energético  $\nu_i$  perdeu uma partícula para o estado energético  $\nu_j$ , ou seja, a partícula percorreu os estados de  $\nu_i$  a  $\nu_j$ . Para férmions, as

permutações entre as partículas nos estados ocorre como observado na eq. (A.22). Ela nos diz que as permutações seguem a forma:

$$(-1)^{n_{i+1}+\dots+n_{j-1}}, \text{ se } \nu_i < \nu_j \text{ ou } (-1)^{n_{j+1}+\dots+n_{i-1}}, \text{ se } \nu_j < \nu_i.$$

Assim, aplicando estas relações na equação de Schrodinger [eq. (A.17)], temos:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle &= \sum_{n'_1, n'_2, \dots, n'_\infty} \left[ \sum_{i>j} (-1)^{n'_{j+1}+\dots+n'_{i-1}} + \sum_{i<j} (-1)^{n'_{i+1}+\dots+n'_{j-1}} \right] \\ &\quad \delta_{n'_i,0} \delta_{n'_j,1} \left( (n'_i + 1) n'_j \right)^{\frac{1}{2}} \cdot f(n'_1, \dots, n'_i, \dots, n'_j, \dots, n'_\infty; t) \langle i|T|j\rangle \cdot \\ &\quad \left( |n'_1\rangle \dots |n'_i + 1\rangle \dots |n'_j - 1\rangle \dots |n'_\infty\rangle \right) \\ &= \sum_{n'_1, n'_2, \dots, n'_\infty} \sum_{i \neq j} \cdot f(n'_1, \dots, n'_i, \dots, n'_j, \dots, n'_\infty; t) \hat{a}_i^\dagger \langle i|T|j\rangle \hat{a}_j \cdot \left( |n'_1\rangle \dots |n'_i\rangle \dots |n'_j\rangle \dots |n'_\infty\rangle \right) \end{aligned}$$

de forma semelhante obtém-se para a energia potencial. Portanto:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle &= \sum_{n'_1, n'_2, \dots, n'_\infty} \sum_{i \neq j} \cdot f(n'_1, \dots, n'_i, \dots, n'_j, \dots, n'_\infty; t) \hat{a}_i^\dagger \langle i|T|j\rangle \hat{a}_j \cdot \left( |n'_1\rangle \dots |n'_i\rangle \dots |n'_j\rangle \dots |n'_\infty\rangle \right) \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{n'_1, n'_2, \dots, n'_\infty} \sum_{i \neq j \neq k \neq l} f(n'_1, \dots, n'_i, \dots, n'_k, \dots, n'_j, \dots, n'_l, \dots, n'_\infty; t) \cdot \\ &\quad \cdot \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger \langle ij|V|l, k\rangle \hat{a}_l \hat{a}_k \left( |n'_1\rangle \dots |n'_i\rangle \dots |n'_j\rangle \dots |n'_k\rangle \dots |n'_l\rangle \dots |n'_\infty\rangle \right) \end{aligned}$$

ou seja,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \left[ \sum_{i \neq j} \hat{a}_i^\dagger \langle i|T|j\rangle \hat{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger \langle ij|V|l, k\rangle \hat{a}_l \hat{a}_k \right] |\Psi(t)\rangle \quad (\text{A.23})$$

Novamente:

$$\hat{H} = \left[ \sum_{i \neq j} \hat{a}_i^\dagger \langle i|T|j\rangle \hat{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_i^\dagger \langle ij|V|l, k\rangle \hat{a}_l \hat{a}_k \right] \quad (\text{A.24})$$

# ANEXO B – Interações eletrônicas e propriedades magnéticas

Para o estudo dos polímeros magnéticos, é necessário construir a teoria base para o desenvolvimento de um estudo sobre tais características magnéticas. Utilizaremos como modelo para este desenvolvimento o modelo de Hubbard mas, antes de introduzi-lo, faz-se por bem conhecer as características quânticas dos sólidos, conhecer como é sua distribuição eletrônica e de energia, as regras e propriedades que os rege.

## B.1 Magnetismo em materiais e Propriedades magnéticas

O momento magnético o qual age em conjunto em todo o sólido pode levar a um comportamento diferente do que seria se agisse separadamente em cada átomo. Um conjunto de tipos de interações magnéticas pode levar a uma variedade de propriedades magnéticas. Para um material "linear" o momento magnético por volume é dado pela equação

$$\vec{M} = \chi \vec{H} ,$$

onde  $\chi$  é a susceptibilidade magnética e  $\vec{H}$ , o campo magnético por unidade de volume. Se a susceptibilidade magnética é negativa, o material se torna diamagnético. Se é positiva, o material é dominado pelo paramagnetismo.

### Diamagnetismo

Para um material diamagnético, um campo magnético induz um momento magnético contrário ao campo magnético aplicado. Esse efeito ocorre devido à ação do campo magnético no movimento orbital de um elétron causa uma f.e.m. a qual, pela lei de Lenz, se opõe ao campo magnético o qual o causou.

O diamagnetismo está presente em todos os materiais, mas seu efeito é tão fraco que pode ser ignorado ou é uma pequena correção para um efeito maior.

### Paramagnetismo

O paramagnetismo corresponde a uma susceptibilidade positiva assim que um campo magnético induz à magnetização a qual se alinha paralelamente ao campo mag-

nético aplicado. Neste caso, átomos ou moléculas não possuem momento magnético sem que um campo magnético seja aplicado. Sem a aplicação do campo magnético, o momento magnético "pontual" situa-se em direções aleatórias devido a este momento magnético "pontual" interagir fracamente apenas com átomos ou moléculas vizinhos próximos e podem ser considerados independentes.

O momento magnético de um átomo é associado com seu momento angular total  $\vec{J}$  que é a soma do momento angular orbital,  $\vec{L}$ , e o momento angular de Spin  $\vec{S}$ , ou seja

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} .$$

## B.2 Regras de Hund

A combinação dos números quânticos de momento angular os quais são obtidos a fim de minizar a energia no estado fundamental pode ser estimada usando as regras de Hund. Há três regras empíricas que são:

(1) O arranjo das funções de onda eletrônicas são para maximizar  $S$ . Neste sentido a energia de Coulomb é minimizada devido ao princípio de exclusão de Pauli o qual previne que elétrons com spins paralelos ocupem o mesmo sítio, e isso reduz a repulsão Coulombiana entre os elétrons.

(2) O arranjo da função de onda a partir de (1) dever ser feita a fim de maximizar  $L$ . Isso também minimiza a energia e pode ser entendido como elétrons rotacionando-se na mesma direção podem evitar uns aos outros efetivamente e então reduzir a repulsão Coulombiana.

(3) O valor de  $J$  é encontrado usando  $J = |L - S|$  se os sítios eletrônicos estão menores que semi-preenchidos e  $J = |L + S|$  se estão maiores, a fim de minimizar a energia spin-orbita. Porém (30) afirma que essa regra não pode ser aplicada em certos casos como em metais de transição iônicos em que a energia spin-orbita não é tão significativa quanto outros termos de energia. Mas, para íons terras raras, a terceira regra trabalha muito bem.

## B.3 Magnetização permanente

Além das interações do momento magnético gerado a partir da aplicação do campo magnético, há ainda interações magnéticas que permanecem mesmo sem a presença do campo magnético.

Esses estados ou interações são o ferromagnetismo o qual os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente, anti-ferromagnetismo o qual os momentos magnéticos

estão alinhados anti-paralelamente, e o ferrimagnetismo o qual os momentos magnéticos são alinhados antiparalelamente porém com intensidades diferentes tal que o momento magnético resultante seja não nulo.

## Ferromagnetismo

Um ferromagneto tem magnetização até mesmo na ausência de um campo magnético aplicado. Os momentos magnéticos "pontuais" alinham-se na mesma direção. Esse efeito é geralmente causado por interações de *exchange*.

A ocorrência de magnetização espontânea pode ser compatível com a presença de um grande campo magnético interno  $H_m$ . Esse campo magnético interno deveria então ser capaz de ter uma magnitude suficiente para que praticamente o único nível a ser preenchido seja o mais baixo. Hiesenberg (31) mostrou que um campo magnético pode surgir como resultado de uma interação de *exchange*, ou troca, entre os spins dos átomos. O Hamiltoniano de *exchange* de Heisenberg é usualmente escrito como

$$H_{exch} = - \sum_{i < j} 2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j , \quad (\text{B.1})$$

onde a soma se estende sobre todos os pares de spins na rede cristalina. O termo de *exchange*,  $J_{ij}$ , depende, dentre outras coisas, da distância entre dois átomos  $i$  e  $j$ . Em muitos casos é suficiente considerar apenas a interação de troca entre spins de átomos vizinhos próximos. A interação de troca entre momentos de spins de átomos diferentes tem a mesma origem da interação de troca entre os elétrons de um mesmo átomo onde podem estar dispostos paralelos ou antiparalelos.

## Antiferromagnetismo

Se a interação de *exchange* é negativa,  $J < 0$ , o campo molecular é orientado tal que seja favorável para os mais próximos momentos magnéticos "pontuais" que os levam a serem antiparalelos uns aos outros. Isso ocorre frequentemente em sistemas que podem ser interpretados como duas subredes, uma levando o momento magnético para uma direção e o outro para a direção contrária. Os vizinhos próximos de cada momento magnético "pontual" são então de outra subrede, também assumindo que não há campo magnético aplicado. Vários tipos de arranjos podem ser feitos tal que haja antiferromagnetismo em uma rede. Os diferentes tipos de arranjos possíveis também dependem do tipo de rede cristalina na qual os spins podem ser arranjados (30).

## Ferrimagnetismo

O tratamento feito pelo antiferromagnetismo é feito considerando que as duas sub-redes são equivalentes. Porém nada garante que estas possam ser equivalentes. Neste caso, a magnetização das subredes podem não ser iguais e opostas a fim de o momento magnético resultante seja não nulo. O sistema terá então magnetização resultante permanente. Devido ao campo molecular ser diferente em cada subrede, as magnetizações espontâneas de cada subrede serão então diferentes.

Como no ferromagnetismo, podemos representar o momento magnético de cada subrede pela equação de troca (B.1), onde a constante  $J_{ij}$  descreve o acoplamento magnético de dois momentos residindo na mesma subrede ou mesmo em diferentes subredes.



# ANEXO C – Teoremas relevantes sobre o modelo de Hubbard

Com o modelo de Hubbard apresentado (capítulo 2), vamos introduzir algumas definições e teoremas importantes sobre o modelo para uma cadeia bipartida. Essas definições e teoremas completarão a base da teoria necessária para o desenvolvimento da cadeia polimérica conhecida como cadeia de Hubbard.

## C.1 Algumas quantidades físicas

Definimos o operador número de partículas

$$\hat{N}_e = \sum_{i \in \Lambda, \sigma} n_{i,\sigma} , \quad (C.1)$$

em que  $\sigma$  é o spin ( $\sigma = \uparrow, \downarrow$ ). Como usualmente consideramos sistemas no equilíbrio ou em estado estacionário, os autovalores ou valores esperados de  $\hat{N}_e$  são constantes.

Como os sítios da rede podem conter de zero a dois elétrons com spins diferentes, temos que  $0 \leq N_e \leq 2|\Lambda|$

O operador de spin  $\hat{S}_i = (\hat{S}_i^{(1)}, \hat{S}_i^{(2)}, \hat{S}_i^{(3)})$  no sítio  $i$  é definido por

$$\hat{S}_i^{(\alpha)} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \tau = \uparrow, \downarrow} c_{i,\sigma}^\dagger (p^{(\alpha)})_{\sigma, \tau} c_{i,\tau} , \quad (C.2)$$

em que  $\alpha = 1, 2$  e  $3$ , e  $p^{(\alpha)}$  são as matrizes de Pauli. Os operadores para o spin total do sistema são definidos como

$$\hat{S}_{tot}^{(\alpha)} = \sum_{i \in \Lambda} \hat{S}_i^{(\alpha)} , \quad (C.3)$$

Vamos considerar o Hamiltoniano do modelo de Hubbard para este modelo

$$\hat{H} = \sum_{i,j \in \Lambda} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + \sum_{i \in \Lambda} U_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (C.4)$$

O operador  $\hat{S}_{tot}^{(\alpha)}$  comuta com ambos  $\hat{H}_{hop} = \sum_{i,j \in \Lambda} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma}$  e  $\hat{H}_{int} = \sum_{i \in \Lambda} U_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}$ , falamos então que o hamiltoniano é invariante sob rotação no espaço dos spins. Os operadores  $\hat{S}_{tot}^{(\alpha)}$  não comutam uns com os outros. Os operadores

$$(\hat{S}_{tot})^2 = \sum_{\alpha} (\hat{S}_{tot}^{(\alpha)})^2 \quad (C.5)$$

e  $\hat{S}_{tot}^{(\alpha)}$  são simultâneamente diagonalizáveis.

Denotamos  $S_{tot}^{(3)}$  e  $\hat{S}_{tot}(\hat{S}_{tot} + 1)$  os autovalores de  $\hat{S}_{tot}^{(3)}$  e  $(\hat{S}_{tot})^2$ , respectivamente. Para um dado número de elétrons  $N_e$ , temos

$$S_{max} = \begin{cases} N_e/2, & \text{quando } 0 \leq N_e \leq |\Lambda| \\ |\Lambda| - (N_e/2), & \text{quando } |\Lambda| \leq N_e \leq 2|\Lambda| \end{cases} \quad (C.6)$$

Então, os valores possíveis para  $S_{tot}$  são  $S_{tot} = 0, 1, 2, \dots, S_{max}$  ou  $S_{tot} = 1/2, 3/2, \dots, S_{max}$ . Se o spin total do estado fundamental cresce proporcionalmente ao número de sítios  $|\Lambda|$  quando incrementamos o tamanho de  $\Lambda$ , dizemos então que o sistema exibe ferromagnetismo em um amplo sentido. Isso significa que o sistema se comporta como um magneto. Se o spin total coincide com o spin máximo, é dito que o sistema exibe ferromagnetismo saturado.

Fixando o número de elétrons. Para  $S = 0, 1, 2, \dots, S_{max}$ , denota-se por  $E_{min}(S)$  a mais baixa energia possível dentre os estados que satisfazem  $\hat{N}_e \Phi = N_e \Phi$  e  $(\hat{S}_{tot})^2 \Phi = S_{tot}(S_{tot} + 1)\Phi$  (isto é,  $S_{tot} = S$ , e assumimos  $\hbar = 1$ )

A aparição do ferromagnetismo saturado é equivalente a ter  $E_{min}(S) > E_{min}(S_{max})$  para qualquer  $S$  tal que  $S < S_{max}$ .

Para o Hamiltoniano não interagente  $H_{hop}$ , em que assume-se que seus autovalores são não degenerados, foi encontrado que o estado fundamental é único e dado por (??). Como  $S_{tot}^{\alpha} \Phi_{vac} = 0$ , observa-se também que  $S_{tot}^{\alpha} \Phi_{GS} = 0$ . Então o estado fundamental tem spin total  $S_{tot} = 0$ , não ocorrendo ferromagnetismo. É também claro que o Hamiltoniano interagente  $H_{int}$  não exibe ferromagnetismo. Então o estado fundamental é altamente degenerado e exibe algum tipo de paramagnetismo.

Ambos  $H_{int}$  e  $H_{hop}$  sozinhos não exibe ferromagnetismo, mas quando estes hamiltonianos são adicionados a um único Hamiltoniano,  $H = H_{int} + H_{hop}$ , sua "competição" pode gerar novos fenômenos além do paramagnetismo, incluindo o ferromagnetismo (24).

## C.2 Teorema de Lieb-Mattis

O teorema clássico de Lieb-Mattis mostra que nunca podemos ter ferromagnetismo no Modelo de Hubbard em uma dimensão com apenas saltos de vizinhos próximos.

(Teorema de Lieb-Mattis) Considere um modelo de Hubbard numa rede unidimensional  $\Lambda = \{1, 2, \dots, N\}$  com condições de contorno abertas. Nós assumimos que os elementos de matriz de salto  $|T_{x,y}|$  (ou  $|T_{ij}|$ )  $< \infty$  quando  $x = y$ ,  $0 < |T_{x,y}| < \infty$  quando

$|x - y| = 1$ , e são iguais a zero em outros casos. Nós também assumimos  $U_x < \infty$  para qualquer  $x \in \Lambda$ . Então a quantidade  $E_{min}(S)$  satisfaz a inequação

$$E_{min}(S) < E_{min}(S + 1) ,$$

para qualquer  $S = 0, 1, \dots, S_{max} - 1$  (ou  $S = 1/2, 3/2, \dots, S_{max} - 1$ ).

Uma das mais importantes consequencias do Teorema de Lieb-Mattis é que qualquer modelo de hubbard unidimensional na classe acima tem o spin total igual a zero ou  $1/2$  no estado fundamental, para qualquer  $U$  real concluindo-se que não há ferromagnetismo.

Se há saltos para vizinhos mais afastados, esse teorema falha e é encontrado novas propriedades físicas.

### C.3 Sistemas semi-preenchidos (half filled)

Um sistema no qual o número de elétrons é identico ao número de sítios  $|\Lambda|$  é dito estar semi-preenchido, pois o número máximo de valores possível de  $N_e$  é  $2|\Lambda|$ . O sistema é semi-preenchido se cada átomo oferece um elétrons ao sistema. Então o modelo semi-preenchido representa fisicamente situações naturais.

#### C.3.1 Perturbação para $U \gg t$

Vamos observar primeiro o caso de  $\hat{H}_{hop} = 0$ . Vamos assumir que  $U_x > 0$  para qualquer  $x \in \Lambda$ .

Vamos assumir que  $X$  e  $Y$  sejam dois subconjuntos arbitrários de  $\Lambda$  os quais sejam ocupados apenas de spin up e spin down respectivamente. Como  $N_e = |\Lambda|$ , podemos assumir que  $X \cap Y = \emptyset$  e  $N_e = |X| + |Y|$ , então o estado fundamental  $(\Psi_{X,Y})$  tem energia igual a zero ( $E_{X,Y} = 0$ ). O sistema é então paramagnético.

O estado fundamental  $\Psi_{X,Y}$  com  $X \cap Y = \emptyset$  é escrito também como

$$\Psi_{\sigma} = \left( \prod_{x \in \Lambda} c_{x,\sigma(x)}^{\dagger} \right) \Phi_{vac} , \quad (C.7)$$

em que  $\sigma = (\sigma(x))_{x \in \Lambda}$  é uma coleção de índices de spin  $\sigma(x) = \uparrow, \downarrow$ .

Vamos levar em conta agora os efeitos em que  $\hat{H}_{hop} \neq 0$  pelo uso da teoria das perturbações . Como os elementos diagonais de  $\hat{H}_{hop}$ , isto é,

$$\hat{H}_{hop,d} = \sum_{x,\sigma} T_{x,x} c_{x,\sigma}^{\dagger} c_{x,\sigma} = \sum_{x,\sigma} T_{x,x} n_{x,\sigma} = \sum_x T_{x,x} (n_{x,\uparrow} + n_{x,\downarrow}) , \quad (C.8)$$

apenas uma variação na energia dos estados  $\Psi_\sigma$  por um valor constante (independente de  $\sigma$ ), eles podem ser omitidos nos calculos das mais baixas ordens de perturbação .

Denotando por

$$\tilde{H}_{hop} = \sum_{x \neq y \in \Lambda} \sum_{\sigma} T_{x,y} c_{x,\sigma}^\dagger c_{y,\sigma} , \quad (C.9)$$

os elementos da matriz de salto não diagonais. Pela operação de  $\tilde{H}_{hop}$  uma vez sobre  $\Psi_\sigma$ , um elétron move-se e temos um estado com um sítio vago e outro sítio duplamente ocupado. O estado resultante não é um estado fundamental de  $\hat{H}_{int}$ .

Considerando dois sítios  $x$  e  $y$  com um elétron de spin up e um elétron de spin down respectivamente. Pela aplicação do hamiltoniano de salto não diagonal em  $\Psi_\sigma$ , o elétron do sítio  $x$  salta com amplitude  $T_{x,y}$  para o sítio  $y$  que fica duplamente ocupado. A fim de se alcançar novamente o estado fundamental, um dos elétrons salta do sítio  $y$  para o sítio  $x$ , se o elétron com spin down saltar para o sítio  $x$ , origina-se o anti-ferromagnetismo.

### C.3.2 Teorema de Lieb

Em 1989, Lieb provou um importante e fundamental teorema para o modelo de Hubbard half-filled. O teorema oferece, dentre outras coisas, um suporte parcial para a hipótese sobre a similaridade do modelo de Hubbard half-filled e os antiferromagnetos de Heisenberg. Vamos primeiro introduzir a noção de bipartição .

**Definição** *Considere o modelo de Hubbard (ou outro modelo eletrônico tight-binding) em uma rede  $\Lambda$  com elementos de matriz de salto  $(T_{x,y})_{x,y \in \Lambda}$ . O sistema é dito ser bipartido se a rede pode ser decomposta em uma união disjunta (a interseção é vazia) de duas subredes com  $\Lambda = A \cup B$  (com  $A \cap B = \emptyset$ ), e espera-se que  $T_{x,y} = 0$  quando  $x, y \in A$  ou  $x, y \in B$ . Em outras palavras, apenas saltos em diferentes subredes são permitidos.*

Então o Teorema de Lieb para o modelo de Hubbard repulsivo é como segue

**Teorema** (Caso repulsivo) - *Assumimos  $U_x = U = \text{constante positiva}$ , independente de  $x$ . Assumimos que  $|\Lambda|$  é par,  $\Lambda$  é bipartido (assim, os  $T'_{xy}$ s acoplam apenas  $A$  e  $B$ ) e  $|B| \geq |A|$ . Nenhuma afirmação sobre  $\Lambda$  ou  $T'_{xy}$ s é feita. Assumindo  $N = |\Lambda|$  (banda semi-preenchida). Então o estado fundamental de  $\hat{H}$  é único [fora a trivial degenerescência  $(2S + 1)$ ] e tem spin  $S = 1/2(|B| - |A|)$ .*

O spin total do estado fundamental determinado no teorema é exatamente o mesmo do estado fundamental do correspondente antiferromagneto de Heisenberg na mesma rede. De fato, a conclusão do teorema é similar ao do teorema de Lieb-Mattis para o antifer-

romagneto de Heisenberg. Contudo, o argumento direto de Perron-Frobenius usado na prova do teorema não é aplicado ao modelo de Hubbard exceto em uma dimensão.

O teorema de Lieb-Mattis é válido apenas para qualquer valor de repulsão Coulombiana  $U > 0$ .

Quando as duas sub-redes tem o mesmo número de sítios como  $|A| = |B|$ , por exemplo, sabe-se que o estado fundamental é único e tem  $S_{tot} = 0$ .

### C.3.3 O Ferrimagnetismo de Lieb

Um Colorário muito importante do teorema de Lieb é que o modelo de hubbrad half-filled em uma rede bipartida assimetrica exhibe um tipo de ferromagnetismo (num sentido amplo), ou mais precisamente, ferrimagnetismo.

Tomaremos como exemplo, a assim chamada rede de  $C_uO$ . A rede pode ser decomposta em duas sub-redes distinguíveis, as chamaremos de sítios brancos e sítios negros. Quando os sítios negros formam uma rede quadrada com lado  $L$ , há  $L^2$  sítios negros e  $2L^2$  sítios brancos. Definimos o modelo de Hubbard nesta rede, e definimos que os elementos da matriz de salto são diferentes de zero em cada ligação na rede, e colocamos a interação Coulombiana  $U > 0$  em cada sítio. Então o teorema de Lieb implica que o estado fundamental neste modelo de Hubbard tem um spin total  $S_{tot} = ||A| - |B||/2 = L^2/2$ . Desde que o momento magnetico de spin total do sistema é proporcional ao número de sítios na rede  $3L^2$ , conclui-se que o modelo exhibe ferromagnetismo num sentido amplo.

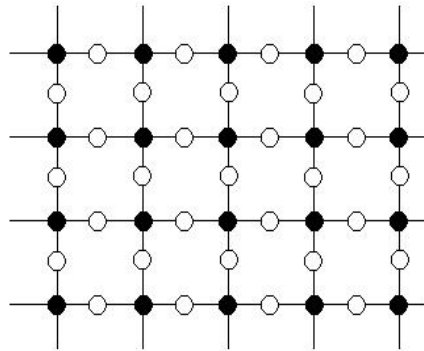


Figura 26 – Rede  $C_uO$

Claro que o presente ferromagnetismo não é um ferromagnetismo saturado no qual todos os spins do sistema estão completamente alinhados uns com os outros.

## ANEXO D – A Função de Green

O método da função de Green é um método muito útil para a resolução de equações diferenciais não homogêneas. Como um exemplo simples de sua aplicação clássica, podemos encontrar o potencial elétrico  $\phi$  de uma distribuição de cargas constante,  $\rho(\varepsilon)$ , ou seja, resolveremos a equação de Poisson:

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \rho_\varepsilon(r) \quad (\text{D.1})$$

Observando a equação de uma forma mais simples

$$\nabla_r^2 G(r) = \delta(r) \quad (\text{D.2})$$

onde  $\delta$  é a função delta de Dirac. E

$$\phi(r) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \int dr' G(r - r') \rho_\varepsilon(r') \quad (\text{D.3})$$

Assim,

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi(r) &= -\frac{1}{\varepsilon_0} \int dr' \nabla^2 G(r - r') \rho_\varepsilon(r') = \\ &= -\frac{1}{\varepsilon_0} \int dr' \delta(r - r') \rho_\varepsilon(r') \Rightarrow \\ \nabla^2 \phi(r) &= -\frac{\rho(r)}{\varepsilon_0} \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

Podemos notar que a equação acima satisfaz a equação (D.1). Um modo fácil de encontrar o valor de  $G(r)$  é utilizando a transformada de Fourier:

Como

$$\nabla_r^2 G(r) = \delta(r) \Leftrightarrow -k^2 G(k) = 1$$

Assim,

$$G(r) = \int \frac{dk}{2\pi} e^{ikr} G(k) = -\frac{1}{4\pi r} \quad (\text{D.5})$$

Portanto, o valor do potencial elétrico é:

$$\phi(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \int dr' \frac{\rho_\varepsilon(r')}{|r - r'|} \quad (\text{D.6})$$

Partindo para a mecânica quântica, a equação de Schrodinger tem solução exata apenas para um número relativamente pequeno de casos. A maioria dos problemas na mecânica quântica não tem solução exata (32). Para resolvermos este tipo de problema, devemos simplificar primeiramente o problema a um de solução exata e, posteriormente, recolocar os termos "desprezados" considerando-os perturbações. Para a equação de Schrodinger

$$[\hat{H}_0 + V(r)]\Psi_\varepsilon = \varepsilon\Psi_\varepsilon \quad (\text{D.7})$$

trataremos a energia potencial como uma perturbação. A função de Green é útil para procurar soluções para a teoria das perturbações (37). Resolvendo primeiramente o caso estacionário

$$\hat{H}_0\Psi_0 = \varepsilon\Psi_0 \quad (\text{D.8})$$

temos

$$[\varepsilon - \hat{H}_0]G_0(r, r'; \varepsilon) = \delta(r - r')$$

com a condição de contorno,  $G_0(r, r') = G_0(r', r)$

Assim,

$$[G_0(r, \varepsilon)^{-1} - V(r)]\Psi_\varepsilon = 0$$

Observando que

$$G_0(r, \varepsilon)^{-1} = \varepsilon - \hat{H}_0(r)$$

ou

$$G_0(r, \varepsilon)^{-1} \cdot G_0(r, r'; \varepsilon) = \delta(r - r')$$

Dessa forma, podemos expandir a função de onda a:

$$\Psi(\varepsilon) = \Psi_\varepsilon^0(r) + \int dr' G_0(r, r'; \varepsilon) V(r') \Psi_\varepsilon(r)$$

Por iteração pode-se expandir a qualquer ordem da perturbação.

Considerando a equação de Schrodinger dependente do tempo:

$$\left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}_0 - V(r) \right] \Psi(r, t) = 0 \quad (\text{D.9})$$

Definiremos funções de Green não perturbada e perturbada, respectivamente, por:

$$\left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}_0 \right] G_0(r, r'; t, t') = \delta(r - r')\delta(t - t')$$

e

$$\left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}_0 - V(r) \right] G(r, r'; t, t') = \delta(r - r')\delta(t - t')$$

ou seja,

$$G_0(r, r'; t, t')^{-1} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}_0 \quad (\text{D.10})$$

e

$$G(r, r'; t, t')^{-1} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}_0 - V(r) \quad (\text{D.11})$$

As equações de onda têm a forma:

$$\Psi(r, t) = \Psi_0(r, t)(r) + \int dr' \int dt' G_0(r, r'; t, t') V(r') \Psi(r', t') \quad (\text{D.12})$$

e

$$\Psi(r, t) = \Psi_0(r, t)(r) + \int dr' \int dt' G(r, r'; t, t') V(r') \Psi_0(r', t') \quad (\text{D.13})$$

Da equação (D.12) se expandirmos até a n-ésima ordem de iteração , temos:

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_0 + G_0 V(r') \Psi_0 = \Psi_0 + G_0 V(r') \Psi_0 + G_0 V(r') G_0 V(r') \Psi_0 = \dots \\ &= \Psi_0 + (G_0 + G_0 V(r') G_0 + G_0 V(r') G_0 V(r') G_0 + \dots) V(r') \Psi_0 \end{aligned}$$

que é justamente a eq.(D.13), assim:

$$G = G_0 + G_0 V(r') G_0 + G_0 V(r') G_0 V(r') G_0 + \dots \quad (\text{D.14})$$

Esta equação é conhecida como equação de Dyson<sup>1</sup>.

As funções de Green descrevem a propagação de partículas simples governadas pelo Hamiltoniano completo de muitos corpos. Elas mostram o efeito de uma partícula incidente em (r,t) num ponto qualquer do espaço-tempo (r',t').

A função de Green para sistemas de muitos corpos é explicitada por:

<sup>1</sup> mais detalhes serão encontrados na Ref.(36)



$$G(r, r'; t, t') = -i \frac{\langle \hat{\Psi}_0 | T[\hat{\Psi}_H(r, t) \Psi_H^\dagger(r', t')]_{\pm} | \hat{\Psi}_0 \rangle}{\langle \hat{\Psi}_0 | \hat{\Psi}_0 \rangle} \quad (D.15)$$

Em problemas de muitas partículas, os sistemas são descritos normalmente por Hamiltonianos que não podem ser resolvidos exatamente, e tem que confiar em métodos perturbativos. Nestas situações, a introdução de operadores na segunda quantização<sup>2</sup> e funções de Green provam ser técnicas muito importantes[11].

$$T[\hat{A}(t) \cdot \hat{B}(t')]_{\pm} = \theta(t - t') \hat{A}(t) \hat{B}(t') \mp \theta(t' - t) \hat{B}(t') \hat{A}(t) \quad (D.16)$$

Em  $[\quad]_{\pm}$ , o sinal positivo indica férmions e o negativo, bósons. Já para comutadores, sejam A e B dois operadores arbitrários:

$$[A, B]_+ = \{A, B\} = AB + BA$$

$$[A, B]_- = [A, B] = AB - BA$$

Podemos usar outras notações para a função de Green como:

$$G(r, t; r', t') = -i \langle T[\hat{\Psi}_H(r, t) \hat{\Psi}_H^\dagger(r', t')]_{\pm} \rangle = \langle \langle \hat{\Psi}_H(r, t) \hat{\Psi}_H^\dagger(r', t') \rangle \rangle \quad (D.17)$$

Onde suprimimos o fator de normalização  $\langle \hat{\Psi}_0 | \hat{\Psi}_0 \rangle$ , na segunda equação foi negligenciado  $-i$ . O trabalho será dedicado a sistemas contendo apenas férmions, assim, a menos que seja explicitado de forma contrária, as funções de Green e demais resultados serão obtidos para férmions.

Definindo também outras funções de Green muito úteis no desenvolvimento deste trabalho. As funções de Green retardada, avançada, "menor" e "maior" são:

$$G^r(x, t; x', t') = -i \theta(t - t') \langle [\Psi(x, t), \Psi^\dagger(x', t')]_{\pm} \rangle \quad (D.18)$$

$$G^a(x, t; x', t') = i \theta(t' - t) \langle [\Psi(x, t), \Psi^\dagger(x', t')]_{\pm} \rangle \quad (D.19)$$

$$G^<(x, t; x', t') = i \langle \Psi^\dagger(x', t') \Psi(x, t) \rangle \quad (D.20)$$

$$G^>(x, t; x', t') = i \langle \Psi(x, t) \Psi^\dagger(x', t') \rangle \quad (D.21)$$

A função de Green retardada  $G^r$  só difere de zero nos tempos  $t \geq t'$ , assim esta função pode ser usada para calcular a resposta no momento t para uma perturbação em tempos menores que o tempo t'. A função de Green avançada  $G^a$  é finita apenas para  $t \leq t'$ .

---

<sup>2</sup> Ver apêndice A

A função de Green "menor" também é chamada de propagador de partícula, enquanto a função de Green "maior" na qual a ordem dos operadores de criação e de aniquilação é invertida, é chamado de propagador de buraco.

Aqui suprimimos também a representação de Heisenberg <sup>3</sup> para as funções de onda. Então, a menos que mostre outra descrição para as funções de onda, elas serão descritas na representação de Heisenberg.

As funções acima não são independentes, elas obedecem a relação:

$$G^r - G^a = G^> - G^< \quad (\text{D.22})$$

"Para sistemas no equilíbrio e/ou estacionários as funções de Green dependem apenas das diferenças das variáveis,  $G(x, t; x', t') = G(x - x'; t - t')$ " (H. Haug, A.P. Jauho, 1996, pág. 40).

As funções de Green também contêm propriedades de observáveis de grande interesse como a energia, a densidade de partículas, a densidade de spin entre outros [2]. Vejamos como exemplo a Densidade de partículas:

$$\langle \hat{n}(x) \rangle = \pm i \text{Tr}[G(x, x'; t, t')]$$

A Densidade de spin:

$$\langle \hat{\sigma}(x) \rangle = \pm i \text{Tr}[\sigma G(x, x'; t, t')]$$

As energias cinética, potencial e total:

$$\begin{aligned} \langle \hat{T} \rangle &= \pm i \int dr \lim_{x' \rightarrow x} \left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \text{Tr} G(x, x'; t, t') \right] \\ \langle \hat{V} \rangle &= \pm \frac{i}{2} \int dr \lim_{x' \rightarrow x} \lim_{t' \rightarrow t^+} \sum_{\alpha} \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - T(x) \right] G_{\alpha\alpha}(x, x'; t, t') \\ \langle \hat{E} \rangle &= \pm \frac{i}{2} \int dr \lim_{x' \rightarrow x} \lim_{t' \rightarrow t^+} \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right] \text{Tr} G(x, x'; t, t') \end{aligned}$$

Onde  $t^+ = t' + \eta$  sendo  $\eta \rightarrow 0$

## D.1 Representação de Lehmann

---

<sup>3</sup> melhor explicado no apêndice B

Apesar de trabalharmos em sistemas na temperatura zero, podemos também calcular as funções de Green para temperatura zero encontrando primeiramente as funções para temperaturas finitas e posteriormente, aproximando-as para  $T = 0$  (33).

Para temperaturas finitas, consideramos, em geral, sistemas abertos, i.e., que estão em contato com um reservatório térmico com temperatura fixa  $T$ , e de partículas caracterizados pelo potencial químico  $\mu$ .

O hamiltoniano, assim, é reescrito como  $\hat{H} \rightarrow \hat{H} - \mu\hat{N}$ , em que  $\hat{N}$  é o operador número de partículas. Portanto, utilizamos o ensemble grande canônico (34), no qual a energia e o número de partículas variam em torno de suas médias.

A função de Green para temperatura diferente de zero é também escrita como:

$$G(r, r'; t, t') = -i \frac{\langle \Psi | T[\hat{\psi}_H(r, t) \hat{\psi}_H^\dagger(r', t')]_{\pm} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} ,$$

semelhante à eq. (D.15). A diferença encontra-se nos bra-ket's  $\langle \dots \rangle$ . Para temperatura zero, o  $\langle \dots \rangle$  representa o estado fundamental do sistema. Em temperaturas diferentes de zero,  $\langle \dots \rangle$  representa a média termodinâmica do sistema (33), ou seja,

$$\langle \dots \rangle = Tr[\varrho(H) \dots] ,$$

ou na função de Green (35, 33):

$$G(r, t; r', t') = -i Tr\{\varrho(H) T[\hat{\psi}_H(r, t) \hat{\psi}_H^\dagger(r', t')]\} , \quad (D.23)$$

em que  $\varrho(H)$  é a matriz densidade de equilíbrio, descrita como

$$\varrho(H) = \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}}{Tr[e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}]} \quad Z = Tr[e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}] . \quad (D.24)$$

Para nos aproximarmos da temperatura zero, consideremos o limite  $\beta \rightarrow \infty$ . A função menor na temperatura diferente de zero tem a forma:

$$G^<(r, t; r', t') = i Tr\{\varrho \hat{\psi}_H^\dagger(r', t') \hat{\Psi}_H(r, t)\} = i \sum_m \langle m | \varrho \hat{\psi}_H^\dagger(r', t') \hat{\psi}_H(r, t) | m \rangle \quad (D.25)$$

$$G^<(r, t; r', t') = i \sum_{m,n} \langle m | \varrho \hat{\Psi}_H^\dagger(r', t') | n \rangle \langle n | \hat{\psi}_H(r, t) | m \rangle \quad (D.26)$$

Usando a transformada de Fourier, temos

$$G^<(\varepsilon) = i \int dt e^{i\varepsilon t} \sum_{m,n} \langle m | \varrho \hat{\psi}_H^\dagger(0) | n \rangle \langle n | \hat{\psi}_H(t) | m \rangle , \quad (D.27)$$

que resulta em:

$$G^<(\varepsilon) = i \int dt e^{\frac{i}{\hbar} \varepsilon t} \sum_{m,n} \langle m | \varrho \hat{\Psi}^\dagger | n \rangle \langle n | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{\Psi} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} | m \rangle . \quad (\text{D.28})$$

Então, a função menor se torna

$$G^<(\varepsilon) = i \sum_{m,n} \int dt e^{\frac{i}{\hbar} (\varepsilon + \varepsilon_n - \varepsilon_m) t} Z^{-1} e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu N_m)} |\langle n | \hat{\psi} | m \rangle|^2 . \quad (\text{D.29})$$

Utilizando a identidade

$$\int dt e^{\frac{i}{\hbar} (\varepsilon + \varepsilon_n - \varepsilon_m) t} = 2\pi \delta(\varepsilon + \varepsilon_n - \varepsilon_m) \quad (\text{D.30})$$

na equação anterior, temos

$$G^<(\varepsilon) = i \sum_{m,n} 2\pi \delta(\varepsilon + \varepsilon_n - \varepsilon_m) Z^{-1} e^{-\beta(\varepsilon_m - \mu N_m)} |\langle n | \hat{\psi} | m \rangle|^2 . \quad (\text{D.31})$$

Da mesma forma, para a função maior:

$$G^>(\varepsilon) = -i \sum_{m,n} 2\pi \delta(\varepsilon + \varepsilon_n - \varepsilon_m) Z^{-1} e^{-\beta(\varepsilon_n - \mu N_n)} |\langle n | \hat{\psi} | m \rangle|^2 . \quad (\text{D.32})$$

Assim,

$$G^>(\varepsilon) = -e^{-\beta[(\varepsilon_n - \varepsilon_m) - \mu(N_n - N_m)]} G^<(\varepsilon) , \quad (\text{D.33})$$

e como  $N_m - N_n = 1$  e  $\varepsilon_m = \varepsilon + \varepsilon_n$ , obtemos a relação

$$G^>(\varepsilon) = -e^{\beta(\varepsilon - \mu)} G^<(\varepsilon) . \quad (\text{D.34})$$

## D.2 A Função Espectral

Denominando a função espectral  $A(k, \varepsilon)$  como:

$$A(k, \varepsilon) = i[G^r(k, \varepsilon) - G^a(k, \varepsilon)] = i[G^>(k, \varepsilon) - G^<(k, \varepsilon)] . \quad (\text{D.35})$$

Retornando à eq. (D.34)

$$G^>(\varepsilon) = -e^{\beta(\varepsilon - \mu)} G^<(\varepsilon) \quad G^>(\varepsilon) - G^<(\varepsilon) = -(1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}) G^<(\varepsilon) , \quad (\text{D.36})$$

e utilizando este resultado na função espectral, negligenciando a variável  $k$ , temos que

$$A(\varepsilon) = i[G^>(\varepsilon) - G^<(\varepsilon)] = -i(1 + e^{\beta(\varepsilon-\mu)})G^<(\varepsilon) , \quad (\text{D.37})$$

ou,

$$G^<(\varepsilon) = if(\varepsilon)A(\varepsilon) , \quad (\text{D.38})$$

em que a função de Fermi é escrita como

$$f(\varepsilon) = [1 + e^{\beta(\varepsilon-\mu)}]^{-1} . \quad (\text{D.39})$$

Da mesma maneira, para a função de Green maior, temos a relação

$$G^>(k, \varepsilon) = -i[1 - f(\varepsilon)]A(k, \varepsilon) . \quad (\text{D.40})$$

Como a função de Green menor é

$$G^<(x, t; x', t') = i\langle \Psi^\dagger(x', t')\Psi(x, t) \rangle$$

e utilizando a transformada de Fourier

$$G^<(t, t') = \int d\varepsilon G^<(\varepsilon) e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon(t-t')}$$

Pelas eqs. (D.38), (D.39) e (D.35)

$$G^<(t, t') = i \int \frac{i[G^r(k, E) - G^a(k, E)]e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t')}}{e^{\beta(E-\mu)}+1} dE$$

Como visto em Fetter (36) e Zubarev (23)

$$iG^r(E) = G(E + i\omega) ,$$

para  $ImE > 0$  e

$$iG^a(E) = G(E - i\omega) ,$$

para  $ImE < 0$ .

Então

$$G^<(t, t') = \langle \Psi^\dagger(x', t')\Psi(x, t) \rangle = i \int [G(E + i\omega) - G(E - i\omega)] \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t')}}{e^{\beta(E-\mu)}+1} dE \quad (\text{D.41})$$

## ANEXO E – A equação do movimento

A equação do movimento é um método importante para o desenvolvimento das funções de Green. Consideremos dois operadores  $A(t)$  e  $B(t')$  na descrição de Heisenberg. Definimos uma função qualquer  $F(t, t')$  como:

$$F(t, t') = -i\langle T[A(t)B(t')]_{\eta} \rangle = \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle, \quad (\text{E.1})$$

em que  $\eta$  é igual a 1 para bóson e -1 para férmions nas relações de comutação:  $[A(t)B(t')]_{\eta} = A(t)B(t') - \eta B(t')A(t)$ .

Agora, derivando a função  $F(t, t')$  em relação a  $t$ , temos

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = \frac{d}{dt} \langle T[A(t)B(t')]_{\eta} \rangle \quad (\text{E.2})$$

$$\hbar \frac{d}{dt} (\theta(t-t') \langle A(t)B(t') \rangle \mp \theta(t'-t) \langle B(t')A(t) \rangle) \quad (\text{E.3})$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = \hbar \delta(t-t') \langle [A(t)B(t')]_{\eta} \rangle + (-i) \langle T[i\hbar \frac{d}{dt} (A(t)) B(t')]_{\eta} \rangle \quad (\text{E.4})$$

Usando a transformada de Fourier, dada por:

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \int \frac{dt}{2\pi} e^{\frac{i}{\hbar} E(t-t')} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle, \quad (\text{E.5})$$

assim,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} \int dE e^{\frac{-i}{\hbar} E(t-t')} \langle\langle A; B \rangle\rangle_E \Rightarrow \quad (\text{E.6})$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle = \int dE e^{\frac{-i}{\hbar} E(t-t')} E \langle\langle A; B \rangle\rangle_E \quad (\text{E.7})$$

$$\hbar \delta(t-t') \langle [A(t)B(t')]_{\eta} \rangle = \int \frac{dE}{2\pi} e^{\frac{i}{\hbar} E(t-t')} \langle [A(t); B(t')]_{\eta} \rangle.$$

E então:

$$-i \langle T[i\hbar \frac{d}{dt} (A(t)) B(t')]_{\eta} \rangle = -i \langle T[[A(t), H]; B(t')]_{\eta} \rangle = \int dE e^{\frac{-i}{\hbar} E(t-t')} \langle\langle [A, H]; B \rangle\rangle_E,$$

o que mostra que,

$$\int dE e^{\frac{-i}{\hbar}E(t-t')} E \langle \langle A; B \rangle \rangle_E = \int \frac{dE}{2\pi} e^{\frac{i}{\hbar}E(t-t')} \langle [A(t); B(t')]_{\eta} \rangle + \int dE e^{\frac{-i}{\hbar}E(t-t')} \langle \langle [A, H]; B \rangle \rangle_E ,$$

para  $t = t'$  temos dessa forma

$$E \langle \langle A; B \rangle \rangle_{\varepsilon} = \frac{1}{2\pi} \langle [A; B]_{\eta} \rangle + \langle \langle [A, H]; B \rangle \rangle_E . \quad (\text{E.8})$$